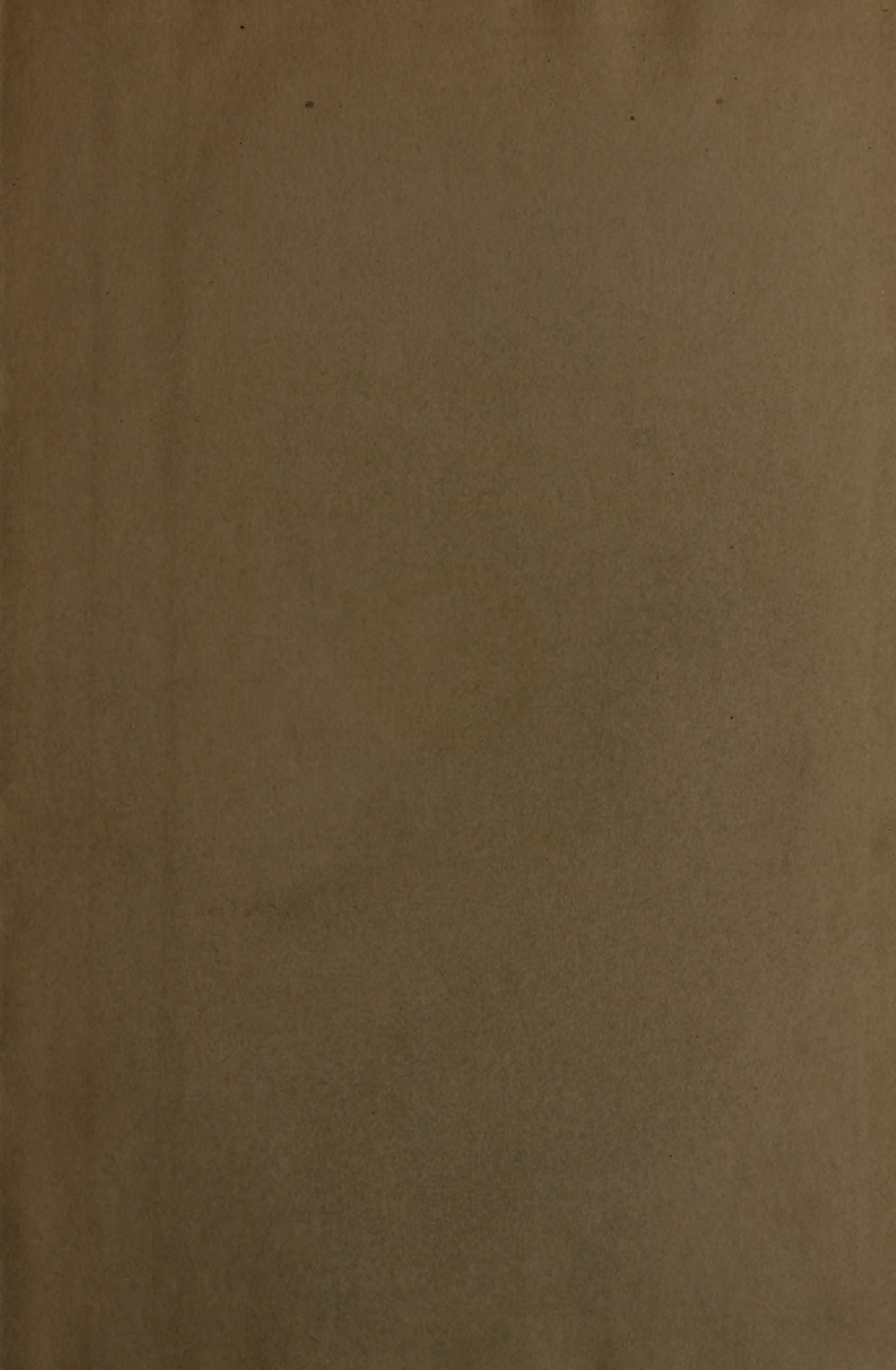
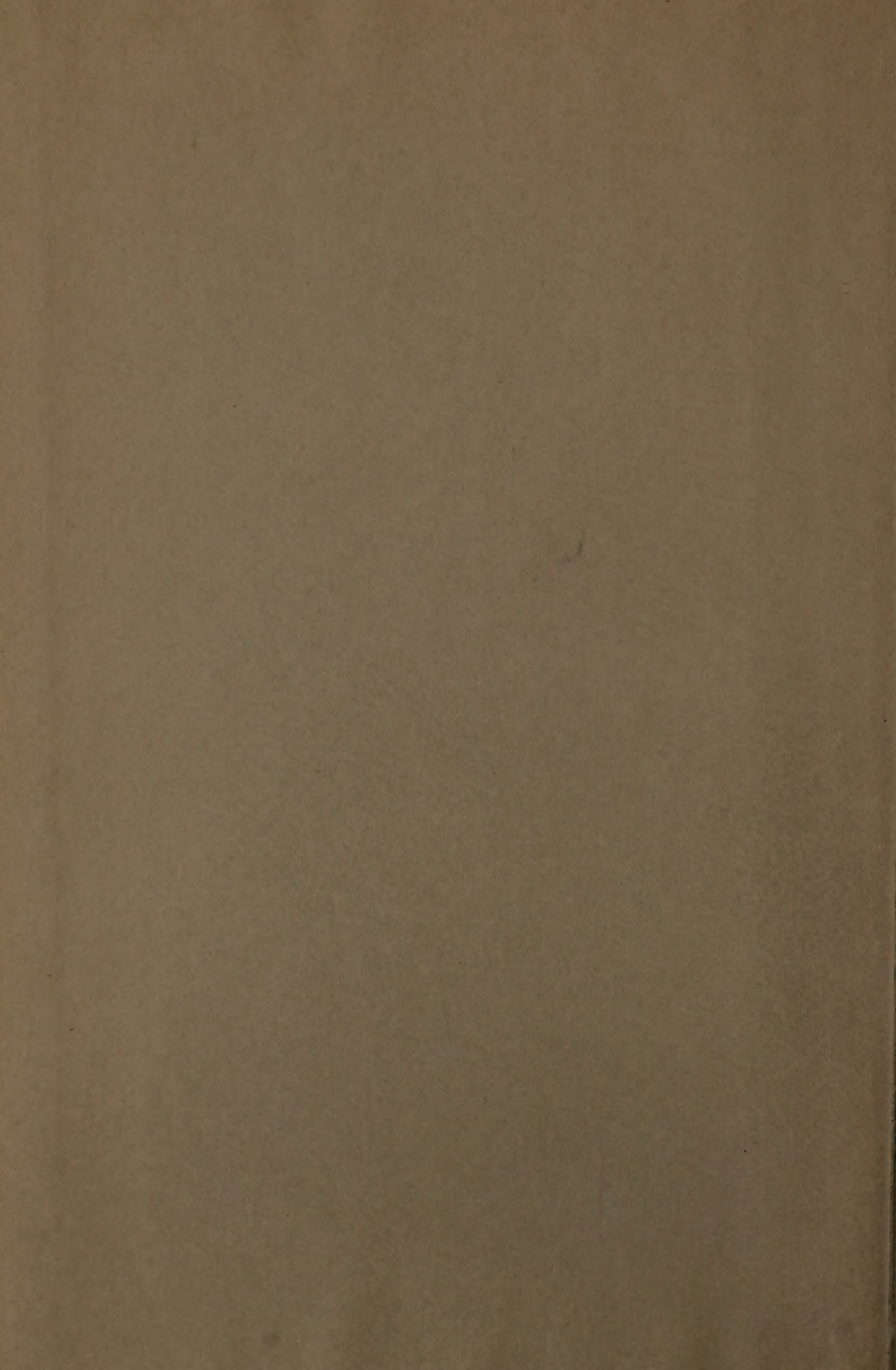
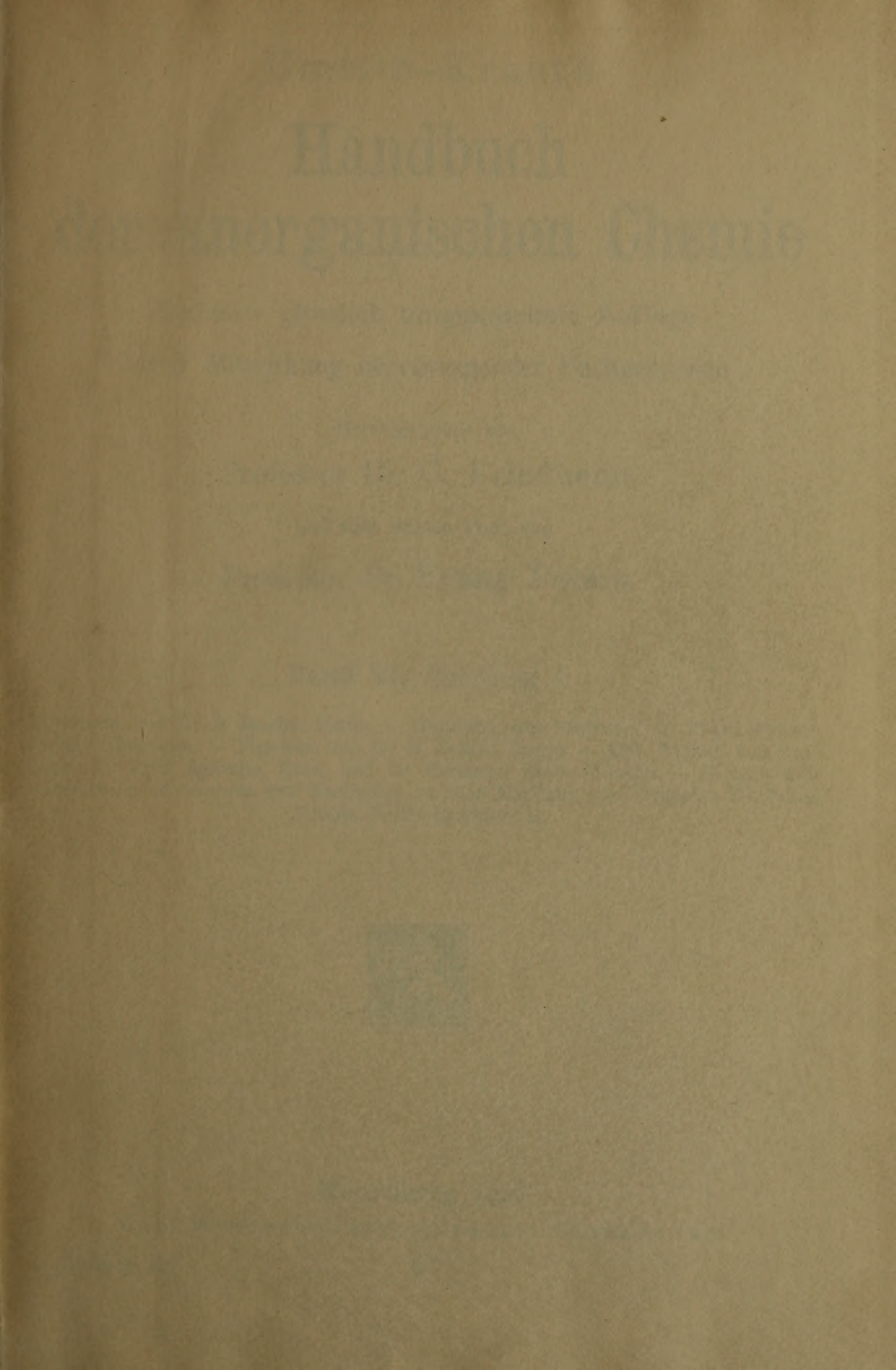
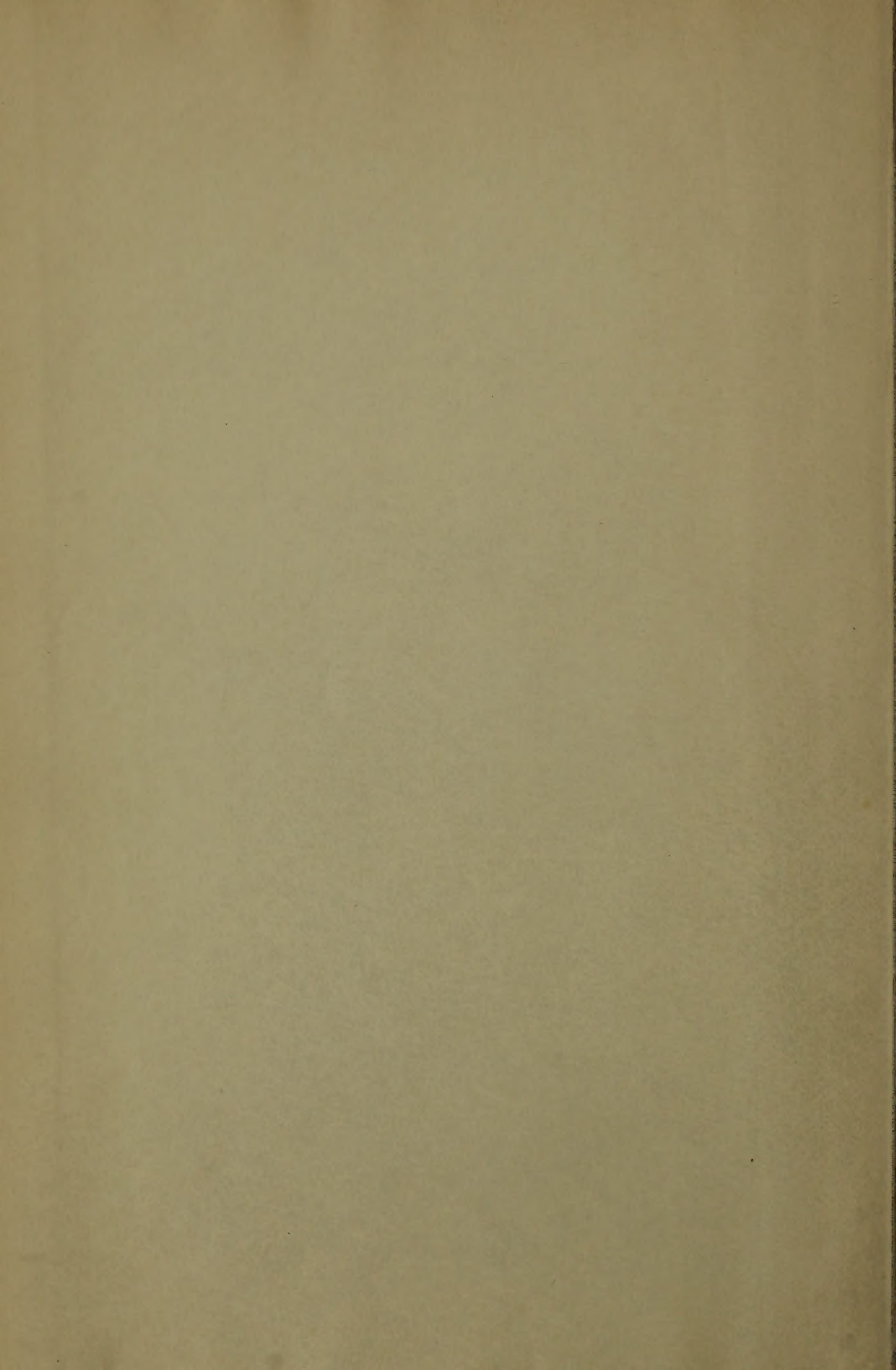

SIGILLVM · COLLEGII · WELLESLEIANI
NON · MINISTRARI
SED · MINISTRARE
Incipit
Vita Nova
1875









Gmelin-Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

Professor Dr. C. **Friedheim**

und nach dessen Tode von

Professor Dr. **Franz Peters**

Band VI, Abteilung 1

Zirkonium, von Dr. **R. Jacoby,** Berlin. — **Hafnium,** von Professor Dr. **Franz Peters,** Berlin-Lichterfelde. — **Thorium,** von Dr. **H. Gubler,** Aarau. — **Niob, Tantal,** von Professor Dr. **Fritz Ephraim,** Bern, und Dr. **Hermann Kroll,** Moskau. — **Seltene Erdelemente** im allgemeinen und **Nachträge** zu allen Kapiteln, von Professor Dr. **Franz Peters,** Berlin-Lichterfelde.



Heidelberg 1928

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 2027.

Vorwort

zur ersten Abteilung des sechsten Bandes.

Unzukömmlichkeiten und Schwierigkeiten jeder Art haben eine außerordentlich langsame Herausgabe des in der ersten Abteilung des sechsten Bandes behandelten Stoffs veranlaßt. Die ersten 4 Druckbogen erschienen im Jahre 1909, die 8 folgenden 1911, die Bogen 13—16 i. J. 1912, die 4 folgenden 1913, Bogen 21—24 i. J. 1915, 25—32 erst 1924, 33—40 im vergangenen Jahre und 41—48 im Anfange 1927.

Dementsprechend sind die Nachträge zu den ersten Kapiteln des Bandes sehr umfangreich. Bei der streng durchgeführten, immer gleichen Anordnung des Materials wird die durch jene Teilung des Stoffs bedingte kleine Unbequemlichkeit in der Benutzung des Buches kaum empfunden werden, zumal wenn das weit gegliederte Inhaltsverzeichnis zu Rate gezogen wird.

Außerdem hat gegenüber diesem kleinen Nachteil die späte Vollendung des Werks den sehr großen Vorteil gehabt, daß die Ergebnisse der in den letzten $1^1/_2$ Jahrzehnten ganz besonders regen Forschertätigkeit auf dem Gebiete der Chemie der seltenen Erden verwertet werden konnten. So bietet der vorliegende Band ein so vollständiges Bild (in dem auch Hafnium nicht fehlt) unserer Kenntnisse in diesem Zweige der Chemie, wie es weder in der deutschen noch in der ausländischen Literatur zu finden ist. Sollten hier und da kleine Lücken vorhanden sein, so möge die auch heute noch nicht beseitigte Unmöglichkeit, manche Originalliteratur einzusehen, sie entschuldigen.

Nach wie vor ist daran festgehalten worden, Darstellungen meist so wiederzugeben, daß nach den Vorschriften im „Gmelin“ gearbeitet werden kann, ohne auf die einzelnen Veröffentlichungen der Forscher zurückgreifen zu müssen. Auch die Eigenschaften sind in solcher Ausführlichkeit gebracht, daß nicht nur einem vorübergehenden Nachschlagebedürfnis genügt, sondern eine breite Grundlage zu weiterer Forschertätigkeit geschaffen ist. Letzterm Zweck dient auch die Anführung zweifelhafter Daten und mißglückter Versuche. Dieser weite Rahmen, der ein Charakteristikum des größten Teils der 7. Auflage des „Gmelin“ und vereinzelt auch ihrer Vorgänger ist, wird besonders den Fachgenossen willkommen sein, denen Gelegenheit und Zeit zum Studium der meist auf viele Büchereien verteilten Originalliteratur fehlt, wie er bisher dem Handbuch seine Freunde erworben und erhalten hat.

Daß die Übersichtlickeit unter der Sammlung der Einzelheiten nicht leidet, ist durch zweckmäßige Unterteilung der einzelnen Abschnitte sowie durch verschiedene Größe und Art der Lettern angestrebt worden.

Die in der ersten Abteilung des sechsten Bandes behandelten Elemente und Verbindungen finden in zunehmendem Maße Eingang in die Technik. Darauf ist unter „Verwendung“ und bei den einzelnen Körpern weitgehend Rücksicht genommen worden. Auch die Mineralien mußten bei der großen Rolle, die sie auf dem Gebiete der seltenen Elemente für den Chemiker spielen, ausführlich behandelt werden. Die Tabellen gestatten eine erste Übersicht. Einzelangaben über die seltenen Elemente im engern Sinne folgen in der zweiten Abteilung des sechsten Bandes.

Beim Sammeln und ersten Bearbeiten des Stoffes sowie bei den Korrekturen habe ich mich in den letzten Jahren der Mitarbeit des Herrn Dr. A. Dehmlow, Berlin-Zehlendorf, zu erfreuen gehabt. Ich danke ihm dafür auch an dieser Stelle bestens. Mein Dank gilt ferner den Fachgenossen, die mich durch Überlassung von Literatur mehrfach unterstützt haben. Eine weitergehende Hilfe dieser Art wäre mir allerdings erwünscht und für die Gestaltung des Werks unzweifelhaft fördernd gewesen.

Berlin-Lichterfelde, im September 1927.

Franz Peters.

Verzeichnis der Abkürzungen.

A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fett gedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der nicht eingeklammerte Ortsname den der Universität oder Technischen Hochschule, der eingeklammerte den Druckort an.

Abh. Bayr. Akad.	Abhandlungen der (Königlich) Bayerischen Akademie der Wissenschaften. München.
Abh. Berl. Akad.	Abhandlungen der (Königlich) Preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Abh. Böhm. Ges.	Abhandlungen der (Kgl.) Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften (mathem.-naturw. Klasse). Prag.
Abh. Götting. Ges.	Abhandlungen der (Königlichen) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Abh. Naturf. Halle	Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Stuttgart.
Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.	Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.
Abh. Sächs. Ges.	Abhandlungen der (Königlich) Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Acta Lund.	Acta Universitatis Lundensis. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Lunds Årsskr.
Akad. Amst.	Koninklighe Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. S. a. Verslag Akad. Amst.
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Allg. Oest. Z.	Allgemeine Oesterreichische Chemiker- u. Techniker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal. Baltimore. Erschien bis 1914, Bd. 50.
Am. Chemist	The American Chemist. New York.
Am. Geol.	The American Geologist. Minneapolis, Minn.
Am. J. Pharm.	The American Journal of Pharmacy. Philadelphia.
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology. Boston, Baltimore.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Journal of Science and Arts. Zuerst: The American Journal of Science. New Haven, Conn.
Am. Miner.	American Mineralogist, Menasha, Wisc.
Analyst	The Analyst (including the Proceedings of the „Society of Public Analysts"). London, jetzt Cambridge.
An. Argent.	Anales de la asociación quimica Argentina. Buenos Aires.
An. esp.	Anales de la sociedad española de fisica y quimica. Madrid.
Ann.	Annalen der Chemie (und Pharmacie) begründet von Liebig. Leipzig, jetzt Berlin.

Arch. Tierheilk.	Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologie. Uppsala. Fortsetzung von Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal. Chicago.
Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma. Rendiconti, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Atti di Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
Atti Ist. Venet.	Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.
Atti Napoli	Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.
Bayer. Ind Gew.	Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
Beitr. chem. Physiol.	Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie. Braunschweig.
Beitr. Physiol.	Beiträge zur Physiologie. Berlin.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. — *Ref.* Die mit besonderer Seitenzählung versehenen Bände „Referate, Patente, Nekrologe".
Ber. . . .	S. a. Sitzungsber. . . .
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der (kgl.) preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. (Bis 1881: Monatsberichte. . . .)
Ber. Böhm. Ges.	Sitzungsberichte der (Kgl.) Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
Ber. d. Bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Ges. Berlin, Jena.
Ber. d. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. d. physik. Ges.	Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
Ber. Erl.	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen.
Ber. Ges. Freiburg	Berichte der Naturforschenden Ges. zu Freiburg i. B.
Ber. Ges. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Berg-hütt. Jahrb.	Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der (K. K.) Bergakademien zu Leoben und Přibram und der (Kgl.) ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Später . . . der (k. k.) montanistischen Hochschulen zu Leoben und Přibram. Wien.
Berg-hütt. Rdsch.	Berg- u. hüttenmännische Rundschau. Kattowitz.
Berg-hütt. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Berl. klin. Wchschr.	Berliner klinische Wochenschrift.
Ber. Niederrhein. Ges.	Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.
Ber. Sächs. Ges.	Siehe Sächs. Ber.
Ber. Vers. d. Naturf.	Amtlicher Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der (K. K.) Akademie der Wissenschaften. [I] Mineralogie, Kristallographie usw.; [II^a] Mathem., Physik; [II^b] Chemie. Wien.
Ber. Würzb.	Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
Berz. J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von BERZELIUS.

Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Genève 1816 bis 1835. 60 Bände. 2. Serie 1836 bis 1845 [auch als N. Bibl. univ.]. Dann Arch. phys. nat.
Biederm. C.-B.	Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb. Leipzig.
Bih. Jernk. Ann.	Bihang till Jernkontorets Annaler. Stockholm.
Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.	Bihang till Kongliga Svenska Vetenskabs-Akademiens Handlingar. Stockholm. Bis 1902. 28 Bände. Dann dafür Ark. Kem. Min.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift. Berlin.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico. Milano.
Bot. Z.	Botanische Zeitung.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von RUD. BRANDES 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Arch. Pharm.
Brass	Brass World and Platers' Guide. Seit 1905.
Brennst.	Brennstoff-Chemie. Essen.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles Lettres de Belgique. Classe des Sciences. Bruxelles.
Bull. Acad. Crac.	Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie und — Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres. S. a. Anz. Akad. Krakau.
Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. Acad. Sov.	Bulletin de l'Académie des Sciences de l'Union des Républiques Soviétiques Socialistes. [Russisch.]
Bull. Am. Inst. Min. Eng.	Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.
Bull. Assoc. Belge	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes. Vorgänger von Bull. soc. chim. Belg. Bruxelles.
Bull. Assoc. franç.	Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.
Bull. Assoc. Sucr.	Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies. Paris.
Bull. Bur. Min.	Bulletin of the Bureau of Mines.
Bull. Bur. Stand.	Bulletin of the Bureau of Standards. Published by the Departement of Commerce and Labour. Washington.
Bull. Chem. Jap.	Bulletin of the Chemical Society of Japan. Tokyo.
Bull. géol.	Bulletin de la Société géologique de France. Paris.
Bull. Geol. Inst. Ups.	Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala. Uppsala.
Bull. Geol. Soc. Am.	Bulletin of the Geological Society of America. New York und Rochester.
Bull. sci. Pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.
Bull. soc. Bucarest	Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest und — de la Section scientifique de l'Académie Roumaine. S. a. Bul. soc. Bucur.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique de France. Paris.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société franç. de Minéralogie. Paris.
Bull. soc. ind. min.	Bulletin et comptes rendus mensuels de la Société de l'Industrie minérale. Paris.
Bull. soc. Moscou	Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou.
Bull. soc. Mulhouse	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. Pharm.	Bulletin des travaux de la Société de Pharmacie (de Bordeaux).
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg. S. a. J. russ. phys. Ges.
Bul. soc. Bucur.	Buletinul Societăţii Române de Ştiinţe din Bucureşti.
Bul. soc. Rom.	Buletinal Societăţii de Chimie din România.

Caoutch.	Le Caoutchouc et la Guttapercha. Paris.
Carbid	Carbid und Acetylen. Berlin. S. a. Z. Calciumcarb.
Carnegie Inst.	Carnegie Institute of Washington Publications.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, bis 1856 Pharmaceutisches Centralblatt [s. dieses]. Hamburg, Leipzig und Berlin. Bis 1918 und von 1924 ab bezeichnet I. das erste, II. das zweite Halbjahr; von 1919 bis 1923 I. und III. den wissenschaftlichen, II. und IV. den technischen Teil je des 1. und 2. Halbjahrs.
C.-B. allg. Path.	Centralblatt für allgemeine Pathologie u. pathologische Anatomie.
C.-B. Accumul.	Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Jena.
C.-B. Elektrot.	Centralblatt für Elektrotechnik. Berlin. (Vorgänger der Elektrot. Z.)
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin, Stuttgart.
C.-B. Nahr.-Genußm.	Centralblatt für Nahrungs- und Genußmittel-Chemie.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Leipzig, Wien.
C.-B. Zemente	Zentralblatt für Chemie u. Analyse der hydraulischen Zemente.
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts. Easton, Pa., später Washington, D. C.
Chem. App.	Chemische Apparatur. Leipzig.
Chem. Gaz.	Chemical Gazette by W. Francis. London 1842 bis 1859.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie. Berlin.
Chemistry Ind.	Chemistry and Industry. London. Fortsetzung von J. Soc. Chem. Ind.
Chem. Met. Engng.	Chemical and Metallurgical Engineering. New York. Siehe Met. Chem. Engng.
Chem. N.	The Chemical News and Journal of Physical Science. London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London. Erste Serie des J. Chem. Soc.
Chem. Trade J.	The Chemical Trade Journal (Chemical Engineer).
Chem. Weekbl.	Chemiker Weekblad.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztg. Rep. oder II.	Chemisches Repertorium (später: Chem.-Techn. Übersicht). Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztschr.	Chemische Zeitschrift. Leipzig, später Berlin.
Chim I.	Chimie et Industrie. Paris. Von 1918 ab.
Cim.	Il Cimento. Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Compt. rend. Biol.	Comptes rendus de la Société de Biologie.
Compt. rend. Carlsberg	Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg. Kopenhagen. S. a. Medd. Carlsb.
Compt. rend. Soc. Ind. min.	Comptes rendus mensuels des Réunions de la Société de l'Industrie minérale. St. Etienne.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. Lorenz Crell. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. Lorenz Crell. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.

Danske Skrifter	Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Kopenhagen.
Danske Vidensk. Medd.	Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Mathematisk-fysiske Meddelelser.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder. Kopenhagen.
D. Chem. Ztg.	Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
Denkschr. Wien. Akad.	Denkschriften der (kaiserlichen) Akademie der Wissenschaften. Wien.
D. Indz.	Deutsche Industriezeitung.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal. Stuttgart, später Berlin.
D. Med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift. Leipzig.
D. Med. Ztg.	Deutsche Medizinalzeitung. Berlin.
Du Bois Reymond's Arch.	Arch. Anat. Physiol. [s. dieses], Physiologische Abteilung.
D. Viertelj. Gesundh.	Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
D. Zuck.	Deutsche Zuckerindustrie. Berlin.
Eclair. él.	L'Eclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique. Von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
Econ. Geol.	Economic Geology. Lancaster, Pa.
Edelerd.	Edelerden u. -erze. München.
Edinb. J. Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. BREWSTER. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände. Dann 2. Serie.
Edinb. med. J.	Medical Journal of Edinburgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by ROB. JAMESON.
Electr.	The Electrician. London.
Electro-Chem.	The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
Electrochem. Ind.	Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry, von 1910 ab Met. Chem. Engng. [s. dieses]. New York.
Elektrochem. Techn.	Elektrochemische Technik. Berlin.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Elektrot. Anz.	Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
Elektrot. Rdsch.	Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
Elektrot. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin. Von 1880 ab.
El. Eng.	The Electrical Engineer. London.
El. Engng.	Electrical Engineering. London.
El. Rev. Lond.	The Electrical Review. London.
El. Rev. N. Y.	Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
El. World	Electrical World; von 1899 bis 1904 Electrical World and Engineer; von 1874 bis 1882 The Operator; von 1883 bis 1898 The Operator and Electrical World. New York.
Eng.	The Engineer. London.
Eng. Min. J.	The Engineering and Mining Journal. New York. Von Bd. 113 (1922) ab: Engineering and Mining Journal-Press.
Engng.	Engineering. London.
Ferrum	Ferrum. (Teilweise Fortsetzung von Metall.) Halle a. S.
Forh. Vidensk. Krist.	Forhandlinger i Videnskabsselsskabets i Kristiania.
Fortschr. Miner.	Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie u. Petrographie. Jena.

Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo, Rom.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Gehl. [2] oder N. Gehl.: Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
Gén. civ.	Le Génie civil. Paris.
Geol. Fören.	Geologisca Föreningens i Stockholm Förhandlingar.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der (Königlichen) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Gießz.	Gießerei-Zeitung. Berlin.
Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie, von L. W. GILBERT. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
Giorn. Farm.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze affini. Torino.
GREN A. J. und GREN N. J.	Journal der Physik von F. A. GREN. Halle u. Leipzig 1790 bis 1794, 8 Bände. — 1795 bis 1797, 4 Bände.
Helv. Ch. A.	Helvetica Chimica Acta. Basel u. Genf. Von 1918 ab.
Hyg. Rdsch.	Hygienische Rundschau. Berlin.
Ind. Chem. Manuf.	Industrial Chemist and Chemical Manufacturer. London.
Ind. chim.	Industrie chimique. Paris.
Ind. chimica.	L'Industria chimica, mineraria e metallurgica. Torino.
Ind. él.	L'Industrie électrique. Paris.
Ind. électrochim.	L'Industrie électro-chimique. Paris.
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry. Washington.
Ind. Ir.	Industries and Iron. London.
Instit.	L'Institut. Paris. [S. a. J. Pharm.]
Intern. Z. Met.	Internationale Zeitschrift für Metallographie. Berlin. S. a. Z. Met.
Ir. Age	The Iron Age. New York.
Jahrb. geol. Landesanst.	Jahrbuch der (Königlich) Preußischen geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin.
Jahrb. geol. Reichsanst.	Jahrbuch der (k. k.) geologischen Reichsanstalt. Wien. Von 1850 ab.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
Jahrb. mont. Hochsch.	Berg- u. hüttenmännisches Jahrbuch der montanistischen Hochschule Leoben.
Jahrb. Phot.	Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
Jahrb. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer. Landau. Bis 1853. 27 Bände.
Jahrb. Rad.	Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik. Leipzig.
Jahrb. Sachsen	Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.
J. Am. Ceram. Soc.	Journal of the American Ceramic Society, Columbus, Ohio.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. New York, Washington.
J. anal. appl. Chem.	Journal of analytical and applied Chemistry.
Jap. J. Chem.	Japanese Journal of Chemistry. Tokyo.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.
J. Biol. Chem.	The Journal of Biological Chemistry. Baltimore.

J. B. Physik. Ver.	Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.
J. B. Schles. Ges.	Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London. S. a. Chem. Soc. Quart. J.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale. Paris.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. Siehe J. Phys. Chim. — *Oder* (von 1903 ab): Journal de chimie physique (électrochimie, radiochimie, thermochimie, mécanique chimique, stoechiométrie). Genève, Paris.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique. Paris.
Jena. Z.	Jenaische Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig seit 1864.
Jernk. Ann.	Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung. München.
J. Hyg.	The Journal of Hygiene. Cambridge Univ. London.
J. Ind. Eng. Chem.	The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Washington.
J. Inst. El. Eng.	Journal of the Institution of Electrical Engineers. London, New York.
J. Inst. Met.	The Journal of the Institute of Metals. London. Seit 1909.
J. Ir. Steel Inst.	The Journal of the Iron and Steel Institute. London. Seit 1869.
J. Min.	Journal des Mines. Paris 1794 bis 1815. 38 Bände.
J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab J. Pharm. Chim. [S. dieses.]
J. Pharm. d'Anvers	Journal de Pharmacie. Organe de la Société de Pharmacie d'Anvers.
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
J. Phys.	Journal de Physique théorétique et appliquée. Paris. — 6. Serie: Journal de Physique et le Radium.
J. Phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.
J. Phys. Chim.	Journal de Physique, de Chimie, d'Historie naturelle et des Arts. Von 1798 ab beginnender Untertitel der seit 1771 erscheinenden Observ. Mém. (von deren 44. Bande ab). Paris bis 1823. 52. Bände. — S. a. J. Chim. Phys.
J. Physiol.	The Journal of Physiology. London.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig, später Berlin.
J. Proc. N. S. Wales.	Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales.
J. russ. phys. Ges.	Journal der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft St. Petersburg (Leningrad). [Russisch.] S. a. Bull. soc. St. Pétersb.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of Science, Imperial University of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry. London. Von Bd. 37 (1918) ab besondere Seitenzählung in „Transactions“ (bei den Referaten nicht besonders bezeichnet), „Review“ (R.) und Abstracts“ (A.).
J. South Africa	The Journal of the Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa. Johannesburg.
J. techn. Chem.	Journal für technische und ökonomische Chemie, 18 Bände. Leipzig 1822 bis 1833. Vorgänger des J. prakt. Chem.

J. Wash. Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences. Baltimore, Md.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie". Nürnberg 1824 bis 1834. 26 Bände.
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte. Dresden und Leipzig.
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift. Dresden. Fortsetzung der Z. Chem. Ind. Koll.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. Stockholm.
Laboratory	Laboratory. London 1867. 2 Bände.
Landw. Jahrbb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher. Berlin.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.
L'Ind. électrochim.	L'Industrie Électro-Chimique. Revue mensuelle. Paris.
Lond. Edinb. Mag. J.	Siehe Phil. Mag. J.
Lum. él.	La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.
Lunds Årsskr.	Lunds Universitets Års-Skrift. Lund. Dieselbe Zeitschrift wie Acta Lund.
Maandbl. Nat.	Maandblad voor Naturwetenschappen.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Medd. Carlsb.	Meddelers fra Carlsberg Labor. S. a. Compt. rend. Carlsberg.
Medd. Grönl.	Meddelelser om Grönland.
Medd. Nobel	Meddelanden från K. Svenska Vetenskaps Akademiens Nobelinstitut. Uppsala.
Mém. Acad. Belg.	Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique.
Mém. Acad. Pétersb.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.
Mém. acad. sc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.
Mem. Eng. Kyoto	Memoirs Coll. Science Eng. Kyoto Imp. Univ.
Mém. phys. nat.	Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.
Mém. Proc. Manch.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society. (Manchester Memoirs.)
Mém. Soc. Liège	Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège.
Met.	Metall.
Metall.	Metallurgie. Halle a. S. Von Oktober 1912 ab teils Met. Erz, teils Ferrum (s. diese).
Metallarb.	Metallarbeiter. Berlin.
Met. Chem. Engng.	Metallurgical and Chemical Engineering. New York. Fortsetzung von Electrochem. Ind. Vom 1. Juli 1918. (Bd. 19) ab: Chem. Met. Engng.
Met. Erz	Metall und Erz. Siehe Metall.
Met. Ind.	Metal Industry, entweder London (Lond.) oder New York (N. Y.).
Min. Eng. World	Mining and Engineering World. Chicago.
Miner. Mag.	Mineralogical Magazine und Journal of the Mineralogical Society. London. Von 1887 ab.
Miner. Mitt.	Mineralogische (seit 1878 neue Folge [II]: und petrographische) Mitteilungen. Wien.
Mines Min.	Mines and Minerals. Scranton, Pa., u. Denver.
Min. J.	The Mining Journal. London.
Min. Ind.	The Mineral Industry. New York and London. (Die Jahre bei den Quellenangaben sind die Berichts-, nicht die Erscheinungsjahre.)

Min. Met.	Mining and Metallurgy.
Min. Sci. Pr.	Mining and Scientific Press. Chicago. Seit 1848.
Mitt. Gesch. Med. Naturw.	Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. Hamburg, Leipzig.
Mitt. Materialpr.	Mitteilungen aus dem (Königlichen) Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West (Dahlem). Berlin. S. a. Mitt. Techn. Versuchsanst.
Mitt. Techn. Gew.-Mus.	Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums. Wien. S. a. Mitt. Vers.
Mitt. Techn. Versuchsanst.	Mitteilungen aus den (kgl.) Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. Vorläufer von Mitt. Materialpr.
Mitt. Vers.	Mitteilungen des Staatl. Technischen Versuchsamts. Wien (Berlin).
Mitt. Wasserversorg.	Mitteilungen der (kgl.) Prüfungs-Anstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique du Docteur Quesneville. Paris.
Münch. Med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift. München.
Nachr. Götting.	Nachrichten von der (kgl.) Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Nat.	The Nature. London.
Naturw.	Die Naturwissenschaften. Berlin.
Naturw. Rdsch.	Naturwissenschaftliche Rundschau. Von 1912 ab vereinigt mit Naturw.
N. Cim.	Il Nuovo Cimento. Pisa, Bologna.
Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie. Haag 1884 bis 1902. Von 1868 bis 1881: Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland.
N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Miner.	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde (bis 1862), bzw. . . . . und Paläontologie (seit 1863). Stuttgart. Vgl. Jahrb. Miner.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer. Speyer. 1854 bis 1872. 38 Bände.
N. J. Pharm.	Dasselbe wie Journal de Pharmacie et de Chimie, 3me série.
N. Mag. Naturw.	Nyt Magazin för Naturvetenskab. Kristiania.
Norsk geol.	Norsk geologisk Tidsskrift. Oslo.
Nova Acta Upsal.	Nova acta regiae societatis scientiarum. Uppsala.
N. Quart. J. Sci.	Zweite Serie des Quart. J. Sci. 1827 bis 1830. 7 Bände.
N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie. München.
N. Tr.	Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1817 bis 1834, 27 Bände. S. a. Tr.
Observ. Mém.	Observations et mémoires sur la physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts et métiers. Paris 1773 bis 1823, 97 Bände. S. a. J. Phys. Chim.
Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.	Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Stockholm. 59 Bände bis 1902. Dann dafür: Ark. Kem. Min.
Öfvers. Finska Förh.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar. Helsingfors.
Oest. Chem. Ztg.	Oesterreichische Chemiker-Zeitung. Wien.
Oest. Z. Berg-Hütt.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann.	Annales de l'Institut Pasteur. Paris.
Pflügers Arch.	vgl. Arch. Physiol.
Pharm. Archs.	Pharmaceutical Archives.
Pharm. C.-B.	Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.

Pharm. C.-H.	Pharmaceutische Centralhalle (für Deutschland). Berlin, später Dresden u. Leipzig.
Pharm. J.	The Pharmaceutical Journal (and Transactions). London.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post. Wien.
Pharm. Rev.	Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans.	vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. 1852 bis 1873, 22 Bände. S. a. Viertelj. prakt. Pharm.
Pharm. Weekbl.	Pharmaceutisch Weekblad. Amsterdam.
Pharm. Z. Rußl.	Pharmaceutische Zeitschrift f. Rußland. St. Petersburg.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.
Philipp. J. Sci.	The Philippine Journal of Science. Manila.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine. London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag. J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder als Phil. Mag.
Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edingburgh (and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science. 1832 bis 1850, 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.
Phil. Trans.	Siehe Trans. Roy. Soc.
Phot. Arch.	Photogravisches Archiv.
Phot. Corr.	Photographische Correspondenz.
Phys. Ber.	Physikalische Berichte. Braunschweig.
Physikal. Z.	Physikalische Zeitschrift. Leipzig.
Phys. Rev.	The Physical Review. Lancaster, Pa., dann Minneapolis, Minn.
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann (s. Wied. Ann.). Von 1900 ab von Drude, später von W. Wien und M. Planck (s. Ann. Phys.) fortgeführt.
Polyt. C.-B.	Polytechnisches Centralblatt. Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt. Frankfurt a. M.
Proc. Acad. Wash.	Proceedings of the National Academy of Sciences. Washington.
Proc. Am. Acad.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Am. Inst. El. Eng.	Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. New York.
Proc. Am. Ir.	Proceedings of the American Iron and Steel Institute. New York.
Proc. Am. Phil. Soc.	Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.
Proc. Australas.	Proceedings of the Australasian Institute of Mining Engineers. Melbourne.
Proc. Birmingh. Phil. Soc.	Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.
Proc. Cambridge Phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, London.
Proc. Canada.	Proceedings and Transactions of the Royal Society of Canada. Ottawa, Toronto, London.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Edinb. Soc.	Proceedings of the Royal Society of Edingburgh.
Proc. Frankl. Inst.	Proceedings of the Franklin Institute.
Proc. Ir. Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.
Proc. Manch. Soc.	Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Proc. Nat. Acad.	Siehe Proc. Acad. Wash.
Proc. Phys. Soc.	Proceedings of the Physical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.

Quart. J. Geol. Soc. — The quarterly Journal of the Geological Society. London.
Quart. J. Sc. — The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series: siehe N. Quart. J. Sci.
Quim. — Quimica e Industria. Barcelona. Von 1924 ab.

Rad. — Le Radium. La radioactivité, les radiations et les sciences qui s'y rattachent. Paris.
Rass. Min. — Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica. Roma.
Rec. trav. chim. Pays-Bas — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique. Leiden, dann Haarlem.
Rend. fis. Nap. — Rendiconto dell'Accademia delle Scienze fisiche e matematiche. Napoli.
Rend. Ist. Lomb. — Rendiconte del Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.
Rend. soc. chim. — Rendiconte della societa chimica italiana. Rom.
Rep. Brit. Assoc. — Reports of the Meetings of the British Association for the Advancement of Science. London.
Repert. — Repertorium für die Pharmacie. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Repert. anal. Chem. — Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe u. öffentl. Gesundheitspflege. Hamburg u. Leipzig.
Répert. Chim. appl. — Répertoire de Chimie pure et appliquée. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris. [Bull. soc. chim.]
Report Pat. Invent. — Report of Patent Inventions. London.
Rev. Chim. anal. appl. — Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture. Paris.
Rev. chimica — Revista de chimica pura e applicada. Lissabon.
Rev. Chim. ind. — Revue de chimie industrielle. Paris.
Rev. chim. med. — Revista di chimica, medica e farmaceutica, tossicologia e farmacologia. Turin, Rom, Florenz.
Rev. él. — La Revue électrique. Paris.
Rev. Électrochim. — Revue d'Electrochimie et d'Électrométallurgie. Paris.
Rev. gén. Chim. pure appl. — Revue générale de Chimie pure et appliquée. Paris.
Rev. intern. falsif. — Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires.
Rev. Mét. — Revue de Métallurgie. Paris.
Rev. Mét. Extr. — Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Seitenzählung.
Rev. Min. — Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.
Rev. minera — Revista minera, metalurgica y de ingenieria. Madrid.
Riv. Miner. — Rivista di Mineralogia et Cristallographia italiana.
Riv. sc. indust. — Rivistia scientifica industriale. Florenz.

Sächs. Ber. — Berichte über die Verhandlungen der (kgl.) sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Sc. — Science. New York.
Sc. Abstr. — Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.
Scher. Ann. — Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie. St. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J. — Allgemeines Journal der Chemie. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl. — Nordische Blätter für die Chemie. Halle 1817.
School Min. — The School of Mines Quarterly. New York.
Schrift. Marburg — Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.

Schw.	Journal für Chemie und Physik. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.
Sc. Pap. Bur. Stand.	Scientific Papers of the Bureau of Standards. Washington.
Sci. Proc. Dublin	The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society.
Sci. Rep. Tôhoku	The Science Reports of the Tôhoku Imperial Society. Tokyo.
Silikat	Silikat-Zeitschrift. Coburg.
Sitzungsber. . . .	S. a. Ber. . . .
Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.
Sitzungsber. Erl.	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Erlangen.
Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.	Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie. Helsingfors; Berlin u. Leipzig.
Skrifter Krist.	Videnskapsselskapets Skrifter. [I. Mat.-Naturvid. Klasse.] Kristiania (bis 1924).
Skrifter Oslo	Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo [I. wie vor] (von 1925 ab).
Staz. sperim. agrar.	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Modona.
St. Eisen	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Sv. Farm. Tidskr.	Svensk Farmaceutisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift. Stockholm.
Sv. Vet. Akad. Handl.	Siehe K. Sv. Vet. Akad. Handl.
Tagebl. Naturf.	Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker. Weimar und Jena. 1780 bis 1829, 50 Bände.
Techn. J. B.	vgl. WAGNERS Jahresber.
Tek. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm.
Tidskr. Kemi	Tidskrift for Kemi, Farmaci og Terapie. Kristiania. — Oder Tidskrift for Kemi og Bergvaesen. Oslo.
Tidsskr. Phys. Kem.	Tidsskrift og Nyt Tidsskrift för Physik og Kemi. Kopenhagen.
Tonind.	Tonindustrie-Zeitung. Berlin.
Tr.	Journal der Pharmacie von J. B. TROMMSDORFF. Leipzig 1794 bis 1816. 25 Bände. S. a. N. Tr.
Trans. Am. Electrochem. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia, dann New York.
Trans. Am. Inst. Met.	Transactions of the American Institute of Metals. Depew, N. Y.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Philadelphia.
Trans. Dubl. Soc.	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
Trans. Edinb.	Transactions of the Royal Society of Edingburgh.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society. London.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.
Trans. N. Y. Acad.	Transactions of the New York Academy of Science. New York.
Trans. Proc. Can.	Transactions and Proceedings of the Royal Society of Canada. Ottawa, Ont.
Trans. Proc. Min.	Transactions and Proceedings of the Institution of Mining and Metallurgy.
Trans. Roy. Can.	Transactions of the Royal Canadian Institute. Toronto.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.

Upsala Årsskr.	Upsala Universitets Årsskrift.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
U. St. Geol. Surv. Bull.	Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins.
Verh. d. physik. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin, Braunschweig. Fortsetzung von Verh. physik. Ges.
Verh. geol. Reichsanst.	Verhandlungen der (K. K.) Geologischen Reichsanstalt. Wien.
Verh. Ges. Naturf.	Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. Leipzig.
Verh. physik. Ges.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882 bis 1892. S. a. Verh. d. physik. Ges.
Verh. russ. min. Ges.	Verhandlungen der russisch-kaiserlichen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.
Verh. Ver. Gewerbfl.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Verh. Ver. Heidelb.	Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg.
Verh. Ver. Rheinl.	Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens. Bonn.
Verh. Würzb.	Verhandlungen der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
Verslag Akad. Amst.	Verslag van de gewone vergadering der Wis- en Natuurkundige Afdeeling, Koninklyke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Veröff. Gesundh.	Veröffentlichungen des (kaiserlichen) Gesundheitsamtes. Berlin.
Vidensk. Skr.	Videnskapsselskapets Skrifter. Mat.-Naturw. Klasse.
Viertelj. Chem. Nahrungsm.	Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Vorläufer von Z. Unters. Nahr.-Genußm.
Viertelj. ger. Med.	Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medizin u. öffentliches Sanitätswesen.
Viertelj. prakt. Pharm.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. München. S. a. Pharm. Viertelj.
Viertelj. Zürich	Siehe Züricher Vierteljahrsschr.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von WAGNER, später von FERD. FISCHER; seit dem 57. Jahrgange (für 1911) bearbeitet von P. F. SCHMIDT u. B. RASSOW. Leipzig. S. a. Techn. J. B.
Wchschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei. Berlin.
Wied. Ann.	Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
Wied. Beibl.	Beiblätter zu WIEDEMANN's Annalen. Leipzig.
Wien. Anz.	Siehe Anz. Wien. Akad.
Wiss. Veröff. Siemens.	Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. Berlin.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden, später München.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin (Leipzig). [Teilweise: II. Referate, III. Wirtschaftlicher Teil (später auch Ausgabe B.).]
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische (später: und allgemeine) Chemie. Hamburg, dann Leipzig.
Z. Apparatenk.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.

Z. Baln.	Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurorthygiene.
Z. Bel.	Zeitschrift für Beleuchtungswesen, Heiz- und Lüftungstechnik. Berlin.
Z. B. H. Sal.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preußischen Staate. Berlin.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Calciumcarb.	Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation, Acetylen- und Kleinbeleuchtung. Berlin. Jetzt Carbid.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik (von 1858 bis 1862); dann (von 1863 bis 1864) „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Neue Folge [2] als „Zeitschrift für Chemie". Leipzig 1865 bis 1871, 7 Bände.
Z. Chem. Ind.	Zeitschrift für Chemische Industrie.
Z. Chem. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden. Vom 13. Jahrgange (1913) ab: Kolloid-Z.
Z. compr. fl. Gase.	Zeitschrift für komprimierte u. flüssige Gase. Weimar.
Z. d. Geol. Ges.	Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft. Berlin, dann Stuttgart. Von 1849 ab.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie (später: und angewandte physikalische Chemie). Halle, dann Berlin. — I. Jahrg. (1894 bis 1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie.
Z. Elektrot.	Zeitschrift für Elektrotechnik. Wien.
Z. exp. Path.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin. S. a. Z. ges. exp. Med.
Z. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. München und Leipzig, dann Nürnberg.
Z. ges. exp. Med.	Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin. Berlin. Von Bd. 24 (1921) ab statt Z. exp. Path.
Z. ges. Kohlens.	Zeitschrift für die gesamte Mineralwasser- u. Kohlensäureindustrie. Berlin.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften. Halle. Berlin. Jetzt Z. Naturw.
Z. ges. Schieß.	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. München.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig (und Infektionskrankheiten. Berlin).
Z. Immun.	Zeitschrift für Immunitätsforschung und experimentelle Therapie. Jena.
Z. Instrum.	Zeitschrift für Instrumentenkunde. Berlin.
Z. klin. Med.	Zeitschrift für klinische Medizin. Berlin.
Z. Kryst.	Zeitschrift f. Krystallographie u. Mineralogie. Leipzig.
Z. Met.	Zeitschrift für Metallkunde. Berlin. Fortsetzung von Intern. Z. Met., deren Bandzählung sie mit Bd. 12 (1920) fortsetzt.
Z. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Leipzig.
Z. Naturw.	Zeitschrift für Naturwissenschaften. Organ des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen-Thüringen zu Halle a. S. Leipzig. [S. a. Z. ges. Naturw.]
Z. öffentl. Chem.	Zeitschrift für öffentliche Chemie. Plauen.
Z. österr. Ap.-Ver.	Zeitschrift des allgemeinen östereichischen Apotheker-Vereins. Wien.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie. Bis 1860. Leipzig.
Z. Phys.	Zeitschrift für Physik. Berlin. Seit 1920.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig.
Z. physik.-chem. Unterr.	Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Berlin.

Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg, dann Berlin, Berlin u. Leipzig.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie. Berlin.
Z. Rübenz.	Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie. Berlin.
Z. techn. Phys.	Zeitschrift für technische Physik. Leipzig.
Züricher Vierteljahrsschr.	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.
Z. Ver. d. Ing	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin. Von 1857 ab.
Z. Ver. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins [für Rübenzucker-Industrie im Zollverein (später im Deutschen Reich)] der deutschen Zuckerindustrie. Berlin.
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Leipzig.
Z. Zucker. Böhm.	Zeitschrift für die Zuckerindustrie in Böhmen. (später der čechoslowakischen Republik). Prag.

B. Andere Abkürzungen.

A. Alkohol.
Å. Ångström (10^{-8} cm).
a. a. O. am angeführten Orte.
abs. absolut.
Ae. Aether (Aethyläther).
Aeq. Aequivalent, Aequivalente.
äq. äquivalent.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
amkal. ammoniakalisch.
Am. P. Amerikanisches Patent.
anal. analytisch.
anorg. anorganisch.
A. T. Alte oder bekannte Tatsache.
At. Atom, -e.
Atm. Atmosphäre.

B. Bildung.
ber. berechnet.
Best. Bestimmung.

chem. chemisch.

D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf W. von 4°.
D_{qdm} Stromdichte auf 1 qdm Elektrodenfläche.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
dest. destilliert, destillieren.
Dm. Durchmesser.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.

Einw. Einwirkung.
el. elektrisch.
elektrol. elektrolysieren, -t, elektrolytisch.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Engl. P. Englisches Patent.
Entw. Entwicklung.
entw. entwickelt -n.
EP. Erstarrungspunkt.

F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Franz. P. Französisches Patent.

gef. gefunden.
gel. gelöst.
geschm. geschmolzen.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.

h. heiß.
Herst. Herstellung.

k. kalt.
K. elektr. Dissoziations-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
Konz. Konzentration, -ieren.
korr. korrigiert.
krist. kristallisiert, -en.
Krist. das Kristallisieren, die Kristallisation.
kristsch. kristallinisch.
Kw Kilowatt.

l. löslich.
ll. leichtlöslich.
Lsg. Lösung.

M. Masse.
magn. magnetisch.
mech. mechanisch.
mkr. mikroskopisch.
Mol. Molekül, -e.
mol. molar, molekular.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.

n. normal. [z. B. n. H_2SO_4.]
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
neutral. neutralisiert, -en.

O. Ohm.
org. organisch.
oxd. oxydiert, -en.
Oxd. Oxydation, Oxydieren.
oxdd. oxydierend.

p_H Wasserstoffexponent, d. h. negativer dekadischer Logarithmus der $H^{\cdot}$-Konz. (direkt proportional dem elektrochem. Potential der H-Elektrode).
phys. physikalisch.
Prod. Produkt.
% Prozent, wenn nicht anders angegeben: Gewichtsprozent.
‰ Promille.
%ig prozentig.
‰ig promillig.

Rk. Reaktion.
red. reduziert, -en.
Red. Reduktion, Reduzieren.
redd. reduzierend.

s. siehe.
s. a. siehe auch.
schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt.
Schm. Schmelzen, Schmelze.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. sieden, siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
SE. Siemens-Einheit(en).
SK. Segerkegel.
sll. sehr leicht löslich.
spez. spezifisch.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.

T. Gewichts-Teil, -Teile.
techn. technisch.
Temp. Temperatur.

Übsch. Überschuß.
übsch. überschüssig.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.

V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
Verd. Verdünnung, Verdünnen.
verd. verdünnt, verdünnen.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
vgl. vergleiche.
vgl. a. vergleiche auch.
Vol. Volumen, Volumina.

W. Wasser.
w. warm.
WE. Wärmeeinheit.
wl. wenig (schwer) löslich.
Wrkg. Wirkung.
wss. wässerig.
Wssb. Wasserbad.

Zers. Zersetzung.
zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zll. ziemlich leicht löslich.
Zus. Zusammensetzung.
zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge. Ausgenommen sind die oben vermerkten Fälle.

Inhalt

der ersten Abteilung des sechsten Bandes.

Zirkonium und Verbindungen.

Hafnium und Verbindungen.

Thorium und Verbindungen.

Niob und Tantal.

Gemeinsames.

Niob und Verbindungen.

Tantal und Verbindungen.

Die Elemente der seltenen Erden.

J. Trennung der Ytteritelemente untereinander.

ZIRKONIUM.

KLAPROTH. *Beiträge* **1**, (1795) 203 u. 227.
GUYTON-MORVEAU. *Ann. Chim.* **21**, (1797) 72.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* **22**, (1797) 179.
BERZELIUS. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1824**, 295; *Schw.* **21**, (1817) 40; *Pogg.* **4** (1825) 117.
PFAFF. *Schw.* **28**, (1820) 102.
CHEVREUL. *Ann. Chim. Phys.* **13**, (1820) 245; *Schw.* **29**, (1820) 144.
HERMANN. *J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 75; *Berzel. J. B.* **25**, (1846) 147; *J. prakt. Chem.* **97**, 321 u. 330; *J. B.* **1866**, 189 u. 191.
MARIGNAC. *Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, 257; *J. B.* **1860**, 134.
HIORTDAHL. *Compt. rend.* **61**, (1865) 175 u. 213; *Ann.* **137**, (1866) 34 u. 236; *J. B.* **1865**, 184.
PAYKULL. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1873**, 22; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 65, Corr.; *J. B.* **1873**, 263; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1878**, 7, 53; *Ber.* **12**, (1879) 1719, Corr.
MATS WEIBULL. *Acta Univers. Lundensis* [II] **18**, (1881/82) V, 21; *Ber.* **20**, 1394; *C.-B.* **1887**, 778.
LINNEMANN. *Monatsh* **6**, 335; *C.-B.* **1885**, 666; *Monatsh.* **6**, (1885) 899; *C.-B.* **1886**, 260.
BAILEY. *Chem. N.* **53**, 55, 260 u. 287; *C.-B.* **1886**, 172 u. 682; *Chem. N.* **60**, 6, 17 u. 32; *C.-B.* **1889** II, 311.
VENABLE. *Chem. N.* **64**, (1891) 315; *C.-B.* **1892** I, 149; *J. Am. Chem. Soc.* **16**, 469; *C.-B.* **1894** II, 299; *J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 842; *C.-B.* **1896** I, 15; *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 119; *C.-B.* **1898** I, 708. — VENABLE u. BASKERVILLE. *J. Am. Chem. Soc.* **17**, 448; *C.-B.* **1895** II, 15; *J. Am. Chem. Soc.* **19**, 12; *C.-B.* **1897** I, 905; *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 321; *C.-B.* **1898** II, 87. — VENABLE u. CLARKE. *J. Am. Chem. Soc.* **18**, 434; *C.-B.* **1896** II, 11. — VENABLE u. BELDEN. *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 273; *C.-B.* **1898** I, 1095.
WEDEKIND. *Ber.* **35**, (1902) 3929; *C.-B.* **1903** I, 9; *Z. anorg. Chem.* **33**, (1902) 81; *C.-B.* **1903** I, 8; *Z. Elektrochem.* **10**, 331; *C.-B.* **1904** I, 1639; *Z. anorg. Chem.* **45**, 385; *C.-B.* **1905** II, 444; *Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1683; *78. Vers. Deutsch. Naturforscher u. Ärzte, Stuttgart* 1906; *Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1908) 289.
RUER. *Z. anorg. Chem.* **42**, 87; *C.-B.* **1904** II, 1633; **1905** I, 211; *Z. anorg. Chem.* **43**, (1904) 85; *C.-B.* **1905** I, 500; *Z. anorg. Chem.* **43**, (1904) 282; *C.-B.* **1905** I, 660; *Z. anorg. Chem.* **46**, 456; *C.-B.* **1905** II, 1156. — RUER u. LEWIN. *Z. anorg. Chem.* **46**, 449; *C.-B.* **1905** II, 1155.

A. Geschichte. — Die Zirkonerde wurde 1789 von KLAPROTH entdeckt, 1824 von BERZELIUS, welcher auch das metallische Zr zuerst darstellte, genauer untersucht. SVANBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1845**, 37; *Berzel. J. B.* **25**, 149) glaubte in den norwegischen Zirkonen eine zweite, der Zirkonerde ähnliche Erde gefunden zu haben, welche er als *Norerde* unterschied, SJÖGREN (*Pogg. Ergänz.* **3**, (1853) 465; *J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 298) fand, daß die Erde des Katapleïts nicht völlig mit der Zirkonerde übereinstimmte. BERLIN

(*J. prakt. Chem.* **58**, 145; *J. B.* **1853**, 349) widerlegte diese Angaben, insofern es ihm nicht gelang, aus Zirkonen von verschiedenen Fundorten oder aus Katapleït eine von der Zirkonerde abweichende Erde darzustellen, oder diese selbst durch fraktionierte Fällung mit Oxalsäure zu zerlegen. Auch HERMANN schloß aus seinen Verss. auf Nichtexistenz der Norerde, ebenso MARIGNAC und AD. KNOP, welche, ersterer bei Untersuchung der Fluorzirkoniumverbindungen, keine Anzeichen für Ggw. einer Erde erhielten. — In den Zirkonen von Ceylon (den Jargonen) glaubte SORBY (*Proc. Roy. Soc.* **17**, (1868/69) 511; *J. B.* **1869**, 261) ein neues Element, das *Jargonium*, gefunden zu haben, aber erkannte später (*das.* **18**, (1870/1) 197), daß das eigenartige Spektrum der Jargone, welches ihn zu dieser Annahme veranlaßt hatte, durch Beimengung von sehr wenig Uran bedingt war. S. hierüber auch FORBES (*Chem. N.* **19**, (1869) 277), AD. KNOP (*Ann.* **159**, (1871) 44), HANNAY (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 703), LINNEMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, (1885) 1030) und beim Zirkon. — CHURCH (*Chem. N.* **19**, (1869) 121) glaubte spektroskopisch ein Element, *Nigrium*, als Begleiter der Zirkonerde entdeckt zu haben. — Im Euxenit von Brevig fanden HOFMANN u. PRANDL (*Ber.* **34**, 1064; *C.-B.* **1901** I, 1139) ein neues Oxyd, *Euxenerde*, das eine dem Zirkonoxyd ähnliche vierbasische Erde mit höherem Atomgewicht enthalten soll. Von der „Zirkonerde" des Euxenits wäre ungefähr die Hälfte als „Euxenerde" anzusehen.

B. Vorkommen. — Das Zirkonium findet sich auf der Erde teils als wesentlicher Bestandteil, teils untergeordnet in zahlreichen, weit verbreiteten jedoch spärlich vorkommenden Mineralien. Es erscheint stets als ZrO_2 oder als Verb. dieses Oxyds, oft in isomorpher Vertretung mit Ti, Si, auch Th und Ce. Nach BLOMSTRAND und RAMMELSBERG tritt ZrO_2 in den Silikaten als Base auf.

Zusammenfassende Literatur: BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 101). HINTZE (*Handb. d. Miner.* 1897 ff.). SCHILLING (*Das Vorkommen d. selt. Erden im Mineralreiche* 1904). BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 320 u. 350).

a) *Spezielle Zirkonmineralien.* — *Adelfolith (Malakon)*, Rosendahl bei Björkboda, Finnland. Verwitterungsprodukt des Zirkons. 47.42% ZrO_2. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **122**, (1864) 615). — *Alvit.* Aus der Gegend von Arendal (Norwegen). Verwitterungsprodukt des Zirkons. 3.9% ZrO_2, FORBES u. DAHLL (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 446); 32.48%, LINDSTRÖM bei NORDENSKJÖLD (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 97). — *Anderbergit* von Ytterby. Nach NORDENSKJÖLD (*Geol. Förhdl.* **3**, (1876) 229; *Z. Kryst.* **1**, (1877) 384) Verwitterungsprodukt des Zirkons, nach BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 82) dagegen eine Verb. $R^{II}_3Y_2Zr_9(SiO_4)_{12}$, $18H_2O$ mit 41.2% ZrO_2. — *Arrhenit* von Ytterby. Silicotitanat von Zr, Fe, Ce, Er, wasserhaltig. 3.42% ZrO_2. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 201). — *Astrophyllit*, Brevig und Colorado. $(SiTiZr)_6O_{16}(MnFe)_4(KNaH)_4$. 4.97% ZrO_2, PISANI (*Compt. rend.* **56**, (1863) 846); 3.65%, BÄCKSTRÖM (bei BRÖGGER, 200); 1.2%. EAKINS (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 559). — *Auerbachit* von Mariupol, Jekaterinoslaw, Verwitterungsprodukt des Zirkons. 55.18% ZrO_2. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 209). — *Azonit* = Zirkon.

Baddeleyit (Brazilit). Wichtigstes Zirkoniummineral neben dem Zirkon. Rakwana (Ceylon) und Jacupiranga, São Paolo (Brasilien). Fast reines Zirkonoxyd. Enthält bis zu 98% ZrO_2. HUSSAK (*N. Jahrb. Miner.* **1892** II, 141; **1893** I, 89; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 164; **27**, (1897) 324); FLETCHER (*Miner. Mag.* **10**, (1893) 148; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 297); BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 164); HUSSAK u. REITINGER *Z. Kryst.* **37**, (1903) 550); WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1683). — *Beuarit* von Ceylon, Abart des Zirkon mit Gehalt an Ca und Fe, 62.16% ZrO_2. GRATTAROLA (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 398. — *Bragit*, Arendal, Abart des Fergusonit (s. diesen), MICHAELSON (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 108).

Chalkolamprit, ein Niobat-Silikat in äquivalentem Mengenverhältnis. 5.7% ZrO_2. MANZELIUS (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 679). — *Cyrtholit* von Ytterby (Schweden) und Massachusetts, Colorado, Nord-Carolina, Texas. Verwitterungsprodukt des Zirkons. 36% bis 61% ZrO_2. BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 83); HILLEBRAND (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 639); GENTH u. PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1892) 387).

Elpidit, Grönland. Natrium-Zirkoniumsilikat, $Na_2Si_2O_5,Zr(Si_2O_5)_2$, FLINK (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 675); 20.5% ZrO_2. LINDSTRÖM (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 83). — *Endeiolith*, ähnlich dem Chalkolamprit, MANZELIUS. — *Engelhardit* vom Flusse Wjerchnje-Podgoljetschnaja (Sibirien), ein Zirkon. v. JEREMEJEFF (*Z. Kryst.* **26**, (1896) 333). — *Erdmannit* (auch *Michaëlsonit*) von Arö und Stockö bei Brevig. Basisches Silikat der Ceriterden mit wechselnden Mengen ZrO_2. BLOMSTRAND bei BERLIN (*Pogg.* **88**, (1853) 162); DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 405). — *Eudialyt*, wichtiges Zirkoniummineral von Grönland, Norwegen, Rußland, Verein. Staaten. Zus.: $Na_{13}(CaFe)_6(SiZr)_{20}O_{52}Cl$, HINTZE; 10% bis 20% ZrO_2, RAMMELSBERG (*Pogg.* **63**, (1844) 142; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 636); SCHEERER (*Pogg.* **72**, (1847) 565); GENTH (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 412). — *Enkolit*, die norwegische Varietät des Eudialyt, SCHEERER (bei BRÖGGER, 498).

Fergusonit, ziemlich verbreitet. Niobat (Tantalat) von Yttererden mit Cer, Uran, Thorium und Zirkonium, auch Eisen und Calcium. $(NbTa)O_4Y$. Enthält bis 7% ZrO_2. ROSE u. WEBER (*Pogg.* **107**, (1859) 591 (bei POTYKA) und **118**, (1863) 511); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 129).

Hiortdahlit, von Mittel-Arö, Langesundfjord, ein Zirkonpyroxen, mit 21.5% ZrO_2. CLEVE (bei BRÖGGER, 367).

Ilmenit = Mengit. — *Johnstrupit*, von Langesundfjord, Silikat, in dem Zr, Ti, Th, Ce sich vertreten. BÄCKSTRÖM (bei BRÖGGER, 81).

Katapleït. Norwegen, seltener Grönland. $H_2(Na_2Ca)ZrSi_3O_{11}$, HINTZE; $S_3ZrO_{11}Na_2H_4$, GROTH (*Tab.* **1898**, 159). Enthält 30% bis 40% ZrO_2; SJÖGREN (*Pogg.* **79**, (1850) 300); RAMMELSBERG (*Mineralchemie* **1876**, 677); FORSBERG (bei BRÖGGER, 456); CLEVE (ebenda, 456); FLINK (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 359; **34**, (1901) 663). — *Kochelit*, von Schreiberhau (Riesengebirge, Schlesien), Niobat der Yttererden. 12.8% ZrO_2. WEBSKY (*Z. d. geolog. Ges.* **20**, (1868) 250).

Låvenit. Auf den Inseln Låven, Klein-Arö (Norwegen) und anderwärts. $[SiO_3]_2(MnCaFe)[ZrOFl]Na$. GROTH. Enthält etwa 30% ZrO_2. CLEVE (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 503 und bei BRÖGGER, 342). — *Leukosphenit*, Südgrönland. $BaNa_4[(TiZr)O]_2[Si_2O_5]_5$ mit 3.5% ZrO_2, MANZELIUS (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 673).

Malakon. Findet sich auf Hitteroe, im Ilmengebirge; in Deutschland an mehreren Stellen, in Massachusetts und Carolina. Verwitterungsprodukt des Zirkons. Mit 47% bis 67% ZrO_2. SCHEERER (*Pogg.* **62**, (1844) 436); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 32); NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **122**, (1864) 615). — *Mengit*, der Ilmenit Brookes, enthält hauptsächlich ZrO_2, TiO_2, Fe_2O_3. DANA (*System*, 5. Aufl., 523). — *Mosandrit*, auf Låven, Stokö und den umliegenden Inseln. Silikat, in dem Zr, Th, Ce, Ti sich vertreten, mit 7.43% ZrO_2. BÄCKSTRÖM (bei BRÖGGER, 80).

Oerstedtit (auch *Calyptolith*) Arendal, Verwitterungsprodukt des Zirkons. — *Ostranit*, Brevig, Verwitterungsprodukt des Zirkons.

Polymignit von Frederiksvärn (Norwegen). Nach BRÖGGER Metazirkonotitanat mit geringer Menge Metatantaloniobat. Enthält 14% bis 30% ZrO_2. BERZELIUS (*Pogg.* **3**, (1825) 205); BLOMSTRAND (bei BRÖGGER, 390). — *Pyrochlor*, Miask, Ural, Norwegen und Schweden. Niobat-Titanat, in dem Ti durch Th und Zr vertreten wird. MANZELIUS.

Rosenbuschit, findet sich bei Barkevik; ein Zirkonpyroxen, BRÖGGER, mit etwa 20% ZrO_2. CLEVE (bei BRÖGGER, 382).

Tachyaphaltit von Krageroe, Verwitterungsprodukt des Zirkons mit 39% ZrO_2. BERLIN (*Pogg.* **88**, (1853) 160). — *Tantalit* von Chanteloube (Limoges) und Kimito; Tantalat (Niobat) mit bis zu 11% ZrO_2. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 207).

Wöhlerit, findet sich auf den norwegischen Inseln (Brevig, Barkerikscheeren usw.). Empirische Zusammensetzung nach GROTH $Si_{10}Zr_3Na_2O_{42}Fl_3Ca_{10}Na_5$. Mit 15% bis 23% ZrO_2, SCHEERER (*Pogg.* **59**, (1843) 327; **72**, (1847) 565); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 124); RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 211); CLEVE (bei BRÖGGER, 360).

Zirkelit von Jacupiranga, São Paolo (Brasilien). Enthält Ti, Th, seltene Erden und etwa 50% ZrO_2, HUSSAK u. PRIOR (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 213); PRIOR (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 187). — *Zirkon*. Wichtigstes Zirkonmineral zusammen mit dem jüngst wichtig gewordenen Baddeleyit (*Brazilit*) (s. oben). Sehr verbreitet, und zwar teils als makroskopische Kristalle, teils mikroskopisch, beigemengt vielen Felsarten, so Graniten, Syeniten usw. und Sanden, Sandsteinen, Grauwacken usw., besonders in Norwegen, aber auch sonst fast überall auf der Erde. Zirkoniumsilikat $ZrSiO_4$ mit durchschnittlich 63% bis 68% ZrO_2. Über die umfangreiche Literatur s. besonders SCHILLING.

b) *Mineralien, die Zirkonium nur in geringer Menge enthalten: Aeschynit* (nach neueren Arbeiten frei von Zirkonium), *Anerödit, Bragit, Cerit, Columbit, Edwarsit, Enkrasit, Euxenit, Hypersthenit, Johnstrupit, Karyocerit, Knopit, Koppit, Mackinstoshit, Melanocerit, Monazit, Niobit, Nohlit, Samarskit, Seybertit, Sillimannit, Sipylit, Tritornit, Tscheffkinit, Tyrit, Uraninit, Vietinghoffit, Xenotim, Yttergranat, Zoïsit.*

c) ROWLAND (*Phil. Mag.* [5] **36**, (1893) 49) fand Zr im *Sonnenspektrum*.

C. Darstellung. — Die Reindarstellung des Zirkoniums ist anscheinend noch nicht völlig gelungen. Das Metall erscheint in der Literatur in drei allotropen Zuständen, als kristallisiertes, graphitartiges und amorphes, von denen die erste Modifikation wahrscheinlich *nicht* existiert, die zweite der Untersuchung dringend bedarf und nur die dritte einwandsfrei sichergestellt ist. Dazu kommt die kolloidale Modifikation.

a) *Reduktion durch Aluminium.* — Man erhitzt 1 T. Kaliumzirkoniumfluorid oder Natriumzirkoniumfluorid mit 1.5 T. Al in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel mindestens bis auf Eisenschmelzhitze, da bei niedrigerer Temp. fast ausschließlich eine Legierung von Zr und Al erhalten wird. Die Oberfläche des Königs findet sich mit dicht aneinandergedrückten Blättern bedeckt, die man durch Behandeln mit einem Gemisch von 1 Vol. HCl und 2 Vol. W. isoliert. TROOST (*Compt. rend.* **61**, 109; *J. B.* **1865**, 182). Nach FRANZ (*Ber.* **3**, 58; *J. B.* **1870**, 329) ist wohl das Kaliumzirkoniumfluorid $3KFl,ZrFl_4$, nicht aber $2KFl,ZrFl_4$ zur Reduktion geeignet; ersteres mit 2 T. Al vier Stunden auf Kupferschmelzhitze erhitzt, liefert 33.75% seines Gewichts an Zr (ber. für $3KFl,ZrFl_4$ 26.47, für $2KFl,ZrFl_4$ 31.91% Zr! KRAUT), ohne daß in der Schlacke ZrO_2 verbleibt. S. unten die Analysen von TROOST u. FRANZ. Vgl. auch TUCKER u. MOODY (*J. Chem. Soc.* **81**, 14, *C.-B.* **1902** I, 396). — Läßt man Zirkoniumchloriddampf zu glühendem Al treten, so erhält man eine schwammige Masse, die an der Oberfläche Andeutungen von Kristallisation zeigt. TROOST.

Kristallisiertes Zr von TROOST enthielt 1.29% Al, 0.55 Si, 98.52 Zr (Summe 100.36), das von FRANZ enthielt 1.03 Al, 0.17 Si, 98.34 Zr (Summe 99.54). (?) Alle diese Produkte sind wahrscheinlich Aluminiumzirkoniumlegierungen, Aluminiumzirkonide gewesen. Weitere Reduktionen mit Al siehe unter g).

b) *Reduktion durch Alkalimetalle.* — Man erhitzt in einem 6 mm weiten, 30 mm langen, an einem Ende verschlossenen eisernen Rohr, welches sich in einem nicht viel größeren Platintiegel befindet und mit Deckel verschlossen ist, in Schichten ein Gemenge von gepulvertem trocknem Kaliumzirkoniumfluorid und von K unter öfterem Umrühren mit einem Stahldraht über der Lampe erst gelinde, dann bis zum anfangenden Glühen, wobei, wenn das Fluorid ganz trocken ist, die Reduktion ohne Feuererscheinung und ohne Geräusch erfolgt. Die erkaltete Masse entwickelt mit W. wenig H und scheidet amorphes Zr ab, aber verunreinigt durch wasserhaltiges ZrO_2, welches durch Einw. von KOH auf unzersetzt gebliebenes Kaliumzirkoniumfluorid erzeugt ist. Daher wäscht man mit W., digeriert sechs Stunden bei 40° bis 50° mit einem Gemisch gleicher Teile von HCl und W., filtriert und wäscht das auf dem Filter bleibende Zr zuerst mit NH_4Cl-haltigem W., dann mit Alkohol. BERZELIUS. — WEDEKIND (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1908) 289) führte die Reduktion nach BERZELIUS unter Ausschluß des Sauerstoffs der Luft in einem kupfernen Apparat aus, der evakuiert und unter Ae. mit dem K_2ZrFl_6 und der berechneten Menge K gefüllt wurde. Zur Erhitzung diente eine Gebläselampe unter Anwendung eines BABO'schen Trichters. Das eine harte kompakte Masse darstellende Reaktionsprodukt wurde mit warmem A. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. behandelt und mit w. W. zur Entfernung von KFl und Kaliumzirkoniumfluorid gewaschen. Bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse läßt sich unter Anwendung von Na statt K die Rk. so leiten, daß überhaupt kein Kaliumzirkoniumfluorid mehr vorhanden ist. Die so nach BERZELIUS' Verfahren entstehenden Prodd. enthalten bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln bis 71% freies Zr neben 16.6% gebundenem Zr. (Das freie Zr wurde durch Umwandlung in $ZrCl_4$ mit von O freiem Cl bestimmt.) — Auch durch Überleiten von Zirkoniumchloriddampf über rotglühendes Na oder durch Erhitzen von Na oder Zinknatrium mit Natriumzirkoniumchlorid wird amorphes Zr erhalten. TROOST. — Beim dreistündigen Erhitzen eines Gemisches von Kaliumzirkoniumfluorid mit Na unterhalb Rotglut entsteht ein schwarzes amorphes Pulver, das, gereinigt, keine Verunreinigung zeigt außer etwas Na (?). DENNIS u. SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 673; *C.-B.* **1896** II, 651).

c) *Reduktion durch Magnesium.* — Nach PHIPSON (*Compt. rend.* **61**, 745; *J. B.* **1865**, 184) läßt sich ZrO_2 durch schmelzendes Mg reduzieren. — Amorphes Zr entsteht beim Überleiten von Zirkoniumchloriddampf über rotglühendes Mg oder durch Erhitzen von Natriumzirkoniumchlorid mit Mg. TROOST; WHITNEY (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 633). — Durch starkes Erhitzen von ZrO_2 mit Mg-Folie hat BAILEY amorphes Zr als olivgrünes, etwas glänzendes Pulver ziemlich frei von Oxyd erhalten. — Kristallisiertes Zr wird nach WARREN (*Chem. N.* **61**, (1890)

183) durch mit Asbest umwickeltes Mg aus seinen Lsgg. abgeschieden [?]. — Amorphes Zr entsteht beim Erhitzen dünner Stäbchen von Zirkoniumkaliumfluorid mit Mg im elektrischen Ofen mit 90 bis 100 Amp. als schwarze, kaum metallisch aussehende Masse mit 94.12% Zr. WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **10**, 331; *C.-B.* **1904** I, 1639). — Ein durch Reduktion mit Mg gewonnenes kompaktes Metall- [Darstellungsmethode nicht näher angegeben] enthielt 99.55% Zr und 4.14% O. WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 725).

d) *Reduktion durch Elektrolyse.* — Zersetzt man geschmolzene K_2ZrFl_6 oder Na_2ZrCl_6 mit Hilfe des elektrischen Stroms, so werden stark glänzende Kristallblätter erhalten, die schon k. W. zersetzen. TROOST. — Nach WEDEKIND (*Ber. V. Int. Kongr.* **1903** IV, 439) erhält man das Zr dabei amorph und nur in unreinem Zustande als schwarzgraues, ziemlich leicht oxydables Pulver. S. a. ESCALES (*D. R.-P.* 145820 (1902)). Als BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 337) eine konz., mit etwas $FeCl_3$ versetzte Lsg. von $ZrCl_4$ mit Hilfe einer 30-paarigen Volta'schen Säule zersetzte, wurde der negative Platindraht zuerst grau und bedeckte sich nach 24 Stunden mit stahlgrauen vierseitigen Tafeln, zuerst von eisenhaltigem, dann von reinem Zirkonium. Diese gaben unter dem Hammer leicht nach, oxydierten sich aber rasch zu einer weißen Masse, nicht nur an der Luft, sondern auch in der Fl., in der sie erzeugt wurden, unter Entw. von H, sobald der elektrische Strom unterbrochen wurde [?].

e) *Reduktion durch Kohlenstoff.* — Schmilzt man ZrO_2 in einem Kohletiegel mit einem Überschuß von Zuckerkohle (10 Min. lang mit 360 Amp. und 70 Volt.), so entsteht ein karbidhaltiges Zr mit 4.2% bis 5.1% C. Dasselbe kann mit überschüssigem ZrO_2 zu Metall umgeschmolzen werden. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1222). — TROOST (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1227) reduzierte ZrO_2 mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen in einem Kohlensäurestrom mit 30 bis 35 Amp. bei 70 Volt. In dem entstehenden Karbid ließ sich der Kohlenstoffgehalt durch Ausfüttern des Tiegels mit ZrO_2 vermindern.

f) *Sonstige Darstellungsversuche.* — Natriumzirkoniumchlorid wird bei Rotglut durch Zr reduziert. TROOST (*Compt. rend.* **61**, 109, *J. B.* **1865**, 184). — *Graphitartiges Zirkonium* wird nach TROOST durch Zers. von Natriumzirkonat mit Fe bei Kupferschmelzhitze erhalten. [?] — Siehe dazu WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 385, Anm.). — E. SANDER (*D. R.-P.* 147316, 154691) u. a. m. beschrieben die Herstellung von metallischem Zirkonium durch Erhitzen des Hydrids und Nitrids in der Luftleere unter Absaugung der entstehenden Gase. Vgl. a. BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 8).

g) *Reduktionsversuche, bei denen kein metallisches Zr erhalten wurde.* — ZrO_2 wird nach BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 8) durch Wasserstoff auch bei stärkster Hitze nicht reduziert. — Bei dem Versuche, ZrO_2 mit Mg zu Metall zu reduzieren, erhielt WINKLER (*Ber.* **23**, 2642; *C.-B.* **1890** II, 644 und *Ber.* **24**, 888; *C.-B.* **1891** I, 911) ein Gemenge von Zirkoniumhydrid mit beträchtlicher Menge von unreduziertem ZrO_2 oder ZrO. DENNIS und SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 673; *C.-B.* **1896** II, 651) erhielten bei demselben Versuche ein Prod. mit 80.7% Zr und 18.0% O, ungefähr dem hypothetischen ZrO in der Zus. entsprechend. Nach WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 385) entsteht, wenn man ZrO_2 mit gepulvertem Mg (40% Überschuß) zum starken Glühen erhitzt, Zirkoniumnitrid (s. dieses) durch Absorption des N der Luft. — Bei der aluminothermischen Reduktion nach GOLDSCHMIDTS Verfahren wird das Zr in Mischung mit Al_2O_3 erhalten, aus der das letztere auf keine Weise entfernt werden kann, auch nicht durch Schmelzen der Masse im elektrischen Ofen. WEDEKIND (a. a. O.; *Ber.* **35**, (1902) 3929). — Kaliumzirkoniumfluorid gibt beim Schmelzen mit Al im elektrischen Ofen Zirkoniumaluminium mit etwa 34% Al. Das Al läßt sich aus dieser Legierung weder durch Säuren noch durch Alkalien entfernen. Durch Schmelzen im elektrischen Ofen kann zwar der Gehalt an Al verringert werden, aber nicht bis zum reinen Zirkonium. WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 331). S. a. Aluminiumzirkonide. — Bei der Reduktion von ZrO_2 mit Bor im elektrischen Ofen bildet sich eine Zr, B und C enthaltende Masse, mit Si ein Silicid; s. diese. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 3929).

h) *Darstellung kolloidalen Zirkoniums.* — Amorphes Zr verteilt sich im ungeglühten Zustande so fein in W., daß es durch das Filter hindurchgeht; Zusatz von HCl oder Salzen bewirkt dann augenblicklich die Vereinigung zu größeren Flocken; auch setzt sich das Zr in der Ruhe, besonders beim Erwärmen, ebenfalls aus dem W. ab. BERZELIUS. Durch Reduktion von

ZrO_2 mit Mg oder von $ZrCl_4$ mit Mg erhaltenes amorphes Zr geht beim Auswaschen mit HCl und dann mit H_2O von einem bestimmten Augenblick ab kolloidal durch das Filter. Bei weiterem Waschen mit W. läßt die Erscheinung nach, kann aber durch HCl wieder hervorgerufen werden. WINKLER (*Ber.* **24**, 888; *C.-B.* **1891** I, 911). WEDEKIND (*Ber. V. Intern. Kongr. angew. Chem. 1903*, 4. 439; *Z. anorg. Chem.* **45**, 385; *C.-B.* **1905** II, 444). WHITNEY (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 633). — Bei dem nach BERZELIUS' Verfahren unter gewissen Vorsichtsmaßregeln (s. S. 4) dargestellten amorphen Zr geht die Kolloidisierung mittels HCl in derselben Weise vor sich wie bei dem mittels Mg erhaltenen. WEDEKIND (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, 289; *C.-B.* **1908** II, 20). — Nach KUŽEL (*D. R.-P.* 197279 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654) erhält man kolloidale Lsgg. von Zr durch abwechselnde Behandlung von fein verteiltem Zr mit sauren und alkal. Fll. Über die Peptisation der daraus koagulierten Gele: KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C. B.* **1907** II, 1276). — Es ist nicht mit Sicherheit festgestellt, ob die verschiedenen untersuchten Kolloide dem elementaren Zirkonium (und nicht dem Nitrid, Hydrid oder dem hypothetischen Monoxyd) zugehören. WEDEKIND.

D. Physikalische Eigenschaften. a) *Elementares Zirkonium.* — Eigenschaften des sog. „kristallisierten Zirkoniums" s. unter Aluminiumzirkonium. — Im elektrischen Ofen dargestelltes Metall ist stahlgrau und äußerst hart. TROOST (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1227). Es ritzt mit Leichtigkeit Glas und Rubin. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1222). Graphitartiges Zr bildet sehr leichte, stahlgraue Schuppen. TROOST. Amorphes Zr ist ein schwarzes, der Kohle ähnliches, zusammengebackenes Pulver, das sich mit dem Polierstahl zu dünnen, glänzenden graphitähnlichen Schuppen von grauer Farbe und einigem Metallglanz zusammendrücken läßt. BERZELIUS. — Durch Elektrolyse von ZrO_2 mit Kohlenelektroden dargestelltes Zr besitzt reguläre Kristallform. KÖNIGSBERGER (*C.-B. Miner.* **1908**, 565 u. 597; *C.-B.* **1908** II, 1402). — D. 4.15, TROOST, 4.08, ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **108**, (1899) 171), 4.25, MOISSAN. Spez. Vol. $\frac{1}{D} \cdot 100 = 24.1$, DONATH u. MAYRHOFFER (*Ber.* **16**, 1588; *J. B.* **1883**, 26). Diese Zahlen sind von ST. MEYER mit Sicherheit, von TROOST wahrscheinlich an einem Aluminiumzirkonium, von MOISSAN vermutlich an einem stark karburierten Metall bestimmt worden. Das spez. Gew. eines Metalles, das 99.55% Zr und 4.14% O enthält, beträgt 6,67, das Atomvolum 13.58. WEDEKIND (*Priv. Mitt.*). — Die spez. Wärme schwankt nach WEDEKIND bzw. WEDEKIND u. LEWIS (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 259 u. 735; *Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 170; *Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 725; *C.-B.* **1909** I, 728 und *priv. Mitt.*) nach der Reinheit der Präparate (mittels Mg reduzierter Metalle) von 0.0671 bis 0.0755. Die Atomwärme ist normal. MIXTER u. DANA (*Ann.* **169**, (1873) 390) fanden für die spez. Wärme 0.667 an siliciumhaltigem Aluminiumzirkonium. — Der Schmp. liegt höher als der des Siliciums. TROOST. — Zirkonium (kristallinische Blättchen von SCHUCHHARDT) ist diamagnetisch. Atommagnetismus: $k = -0.014 \times 10^{-6}$ bei 17°. ST. MEYER. Vgl. auch unter Zirkoniumdioxyd und Zirkoniumnitrat. — BERZELIUS' amorphe Schuppen leiteten den elektrischen Strom nicht. Gut gereinigt ist das amorphe Zr ein Leiter der Elektrizität. Die kristallinischen Produkte leiten gut. Nach KÖNIGSBERGER u. SCHILLING (*Physikal. Z.* **9**, 347; *C.-B.* **1908** II, 5) ist die Leitfähigkeit eines durch Elektrolyse von ZrO_2 mit Kohlenelektroden gewonnenen, noch etwas C enthaltenden Produktes größer als die des C, Si und Ti und hat ein Minimum bei etwa −100°. — Über die Leitfähigkeit s. a. BÖHM (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 985, 1014, 1037, 1049). — Spezifische Refraktion 0.242; Atomrefraktion (At.-Gew. 90.6) 21.9. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **60**, (1896) 140; *Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 648).

Spektrum. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum s. unter „Zirkoniumsalze", Phosphoreszenzspektrum unter „Zirkon". — Funkenspektrum im Sichtbaren: THALÉN (*Mém.*

sur la détermination des longueurs d'ondes 1868); KAISER (*Spektralanalyse* 1883, 342); im Ultraviolett: EXNER u. HASCHEK (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **107**, (1898) 825). LOHSE (*Publ. d. Astrophys. Observator. Potsdam*, 12, (1902) 111; *Wied. Ann. Beibl.* **26**, (1902) 1064; Ref.). EXNER u. HASCHEK maßen an einem MOISSAN'schen Zirkonium 1424 Linien. Hauptlinien:

λ	i (ROWLANDS Skala)	λ	i (ROWLANDS Skala)
3392.20	20	3958.39	20
3438.39	20	3991.31	20
3496.40	20	3999.18	20
3556.89	20	4149.43	30
3698.41	20	4209.21	20
3751.85	20	4380.12	20
3836.98	20		

Bogenspektrum: ROWLAND u. HARRISON (*Astrophys. J.* 7, (1898) bei EXNER u. HASCHEK, *Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente* **1904** I, 39 u. II, 206) maßen an Zirkoniumnitrat 820 Linien mit Hilfe eines ROWLAND'schen Filters. Hauptlinien:

λ	i ROWLANDS Skala	λ	i ROWLANDS Skala
3392.14	10	4227.94	10
3496.38	10	4239.49	10
3890.49	10	4282.36	10
3891.53	10	4507.32	10
3929.71	10	4535.90	10
3973.63	10	4575.69	10
4081.40	10	4688.00	15

S. ferner: TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 620) und LINNEMANN (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **91**, (1885) 1019). — Zerlegung der Spektrallinien des Zr im magnetischen Felde; MOORE (*Ann. Phys.* [4] **25**, 309; *C.-B.* **1908** I, 1024).

b) *Kolloidales Zirkonium.* — Die Farbe der Lsgg. des Zr, das mittels Mg gewonnen wurde, ist tintenartig, WINKLER (*Ber.* **24**, 888; *C.-B.* **1891** I, 911); im durchfallenden Licht tiefblau, im auffallenden grau opalisierend, manchmal graubraun, WEDEKIND (*Ber. V. Internat. Kongr. angew. Chem. 1903*, **4**, 439; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 385; *C.-B.* **1905** II, 444; *Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, 289; *C.-B.* **1908** II, 20), schwarz, WHITNEY (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 633). Lsgg. von Zr, das nach BERZELIUS mittels K oder Na gewonnen ist, sind im durchfallenden Licht grauschwarz, nur bei großer Verdünnung durchsichtig, im auffallenden schwarz opalisierend. WEDEKIND. — Über die ultramikroskopische Untersuchung s. SIEDENTOPF bei WEDEKIND, (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1908) 289). — Unter der Wrkg. des elektrischen Potentialgefälles wandert kolloidales Zr, dargestellt aus amorphem Zr, das aus $ZrCl_4$ und Mg gewonnen ist, nach der Anode, WHITNEY, WEDEKIND; ist das Kolloid aus Zr hergestellt, das durch Reduktion von ZrO_2 mit Mg oder nach BERZELIUS von K_2ZrFl_6 mit K oder Na erzeugt ist, so wandert es nach der Kathode. WEDEKIND. Ob die einzelnen Kolloide dem elementaren Zr oder einer Verb., als welche das Monoxyd (s. dieses), das Nitrid und das Hydrid in erster Linie in Betracht kommen, zugehören, ist nach WEDEKIND noch durchaus unaufgeklärt. Vermutlich entspricht das zur Anode wandernde Kolloid dem Metall. S. a. Diskussion über den Vortrag von WEDEKIND (*Ber. V. Internat. Kongr. angew. Chem. 1903*, **4**, 440).

E. Chemisches Verhalten. a) *Elementares Zirkonium.* — Amorphes Zr läßt sich in der Luftleere oder in H bis zum Schmp. des Glases erhitzen, ohne sich zu verändern; nur wenn Zirkoniumhydroxyd beigemengt ist, zeigt sich hierbei ein Erglühen, indem es den O des Hydratwassers aufnimmt. Es entzündet sich an der Luft weit unter der Glühhitze und verglimmt mit starker Lichtentwicklung zu weißem (kaliumfreien) ZrO_2. BERZELIUS.

Krist. Zr bedeckt sich erst bei Weißglut an der Luft mit einer dünnen irisierenden Oxydschicht; im Knallgasgebläse läßt es sich entzünden. TROOST. Wird in der Luftleere geglühtes amorphes Zr gleich nach dem Erkalten ausgeschüttet, so erhitzt es sich bis zur Entzündung; läßt man es nach dem Glühen zuerst in einer engen Röhre mit Luft in Berührung, so entzündet es sich auch bei nachherigem Ausschütten nicht. BERZELIUS. Amorphes Zr, das mittels Mg aus K_2ZrFl_6 im elektrischen Ofen reduziert ist, ist fast ebenso beständig wie Aluminiumzirkonium. WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 331). Im elektrischen Ofen durch C dargestelltes Zr ist bei gewöhnlicher Temp. beständig gegen Luft. Wenig karburiert oxydiert es sich bei Rotglut nur oberflächlich, stark karburiert brennt es mit Lichterscheinung. TROOST (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1227). Enthält das Zr mehr als 5% C, so zersetzt es sich schnell an der Luft[?]. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1222). Ist dem amorphen Zr Zirkoniumhydroxyd beigemengt, so erfolgt die Verbrennung mit Explosion und Herumschleudern; ist Kohle (Silicium? KRAUT) beigemengt, so bleibt das ZrO_2 grau gefärbt. BERZELIUS. — Durch Erhitzen mit Halogenen wird Zr in die betreffende Tetrahalogenverb. verwandelt. MOISSAN. BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 8). STÄHLER u. DENK (*Ber.* **37**, 1135; *C.-B.* **1904** I, 1129; *Ber.* **38**, 2611; *C.-B.* **1905** II, 605). DENNIS u. SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 673; *C.-B.* **1896** II, 651). Über die vermutete Entstehung von Argon aus Zr durch Einwirkung von Emanation s. v. ANTROPOFF (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 585). Daselbst auch weitere Literatur zu dieser Frage. — Mit den Alkalihydroxyden, mit Zirkoniumhydroxyd, und mit wasserhaltigem Borax verpufft das amorphe Zr beim Erhitzen, indem es den O des W. aufnimmt. BERZELIUS. Krist. Zr entwickelt mit schmelzendem KOH, solange noch W. vorhanden ist, H; später wirkt es nicht mehr. TROOST. Beim Erhitzen mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3 nimmt amorphes Zr unter schwacher Feuererscheinung den O des CO_2 auf. Es zersetzt $KClO_3$ und KNO_3 erst in der Glühhitze (krist. Zr greift beide Salze nicht an, TROOST); im Gemenge mit $KClO_3$ entzündet es sich durch einen starken Schlag, doch ohne Verpuffung. BERZELIUS. Krist. Zr greift schmelzende Borsäure nicht an, aber reduziert SiO_2 bei Hellrotglut. TROOST. WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 331). — Königswasser, H_2SO_4 und konz. HCl oxydieren das amorphe Zr nur bei Siedhitze und nur langsam, letztere unter Entw. von Wasserstoff. BERZELIUS. Krist. Zr wird angegriffen: durch HCl-Gas bei Rotglut unter B. von $ZrCl_4$, durch konz. wss. HCl erst bei 50° und selbst bei 100° sehr langsam, rasch durch h. Königswasser. TROOST. Verd. oder konz. HFl wirken auf amorphes oder kristallisiertes Zr schon in der Kälte, BERZELIUS, TROOST, besonders heftig wirkt ein Gemisch von HFl und HNO_3. BERZELIUS. — Im elektrischen Ofen dargestelltes Zr ist unangreifbar durch W. und Säuren. HFl reagiert auch bei sehr großer Verdünnung. TROOST.

b) *Kolloidales Zirkonium.* — Lsgg. von Zr, das nach BERZELIUS dargestellt ist, sind beständig gegen saure Elektrolyte jeder Art, die sogar Schutzwirkung zu haben scheinen. Alkalische Elektrolyte bewirken sofortige Koagulierung in Form schwarzer Flocken. Neutrale Salze wirken verschieden; es spielt dabei die Hydrolyse und das At.-Gew. der Kationen die wesentliche Rolle. Aus dem Verhalten gegen negative Sols, die fällend wirken, geht ebenso wie aus dem Verhalten im Potentialgefälle (s. oben) die positive Ladung der Teilchen hervor. Aus Zr, das durch Reduktion von ZrO_2 mit Mg dargestellt ist, gewonnene kolloidale Lsg. ist von wechselnder Beständigkeit gegen Elektrolyte. So wird sie durch HCl erst bei längerem Kochen, durch H_2O_2 sogleich ge-

fällt. Wedekind (*Ber. V. Internat. Kongr. Angew. Chem. 1903*, **4**, 439; *Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1908) 289).

F. Wertigkeit und Atomgewicht. a) *Wertigkeit.* — Zirkonium ist *vierwertig*, falls das Zirkoniumoxyd die Formel ZrO_2 besitzt. Diese Formel folgt aus der DD. des Zirkoniumchlorids, Deville u. Troost, aus dem Isomorphismus der Zirkonfluorid-Verbindungen mit den $SiFl_4$-, $SnFl_4$- und $TiFl_4$-Verbindungen. Marignac. Auch die spez. Wärme des Zr (vgl. oben) = 0.667, steht mit ihr im Einklange. Mixter u. Dana. Jedoch enthielt das Material Si und Al (s. Aluminiumzirkonium). Biltz u. Clinch (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 221) bestätigten die Vierwertigkeit durch Best. der Molekulargröße des Zirkoniumacetylacetonts nach der Siedemethode. Über die Stellung im periodischen System s. Steele (*Chem. N.* **84**, 245; *C.-B.* **1902** I, 15). Über die nahezu übereinstimmenden Molekularwärmen der Dioxyde von Zr, Th, Ce, Ti, Sn, Mn vgl. Nilson u. Pettersson (*Ber.* **13**, (1880) 1459). Über die Analogie der Chloroplatinate von Zr, Th, Sn Nilson (*Ber.* **9**, (1876) 1142). S. auch Retgers (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 620).

b) *Atomgewicht* = 90.6 (O = 16). Internationale Atomgewichtskommission (*Ber.* **36**, (1903) 5; **39**, (1906) 6; **42**, (1909) 14). — Im neutralen Sulfat fand Berzelius im Mittel von acht Versuchen 75.85 g ZrO_2 auf 100 g SO_3, woraus sich (für SO_3 = 80.074) das At.-Gew. 89.461 ± 0.039 (O = 16), Clarke (*Constants of Nature* **5**, 1882), berechnet. Hermann (*J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 77; *Ann.* **52**, (1844) 240) analysierte Zirkoniumtetrachlorid und Oxychlorid. Mittel aus drei Versuchen nach Clarke (O = 15.9633) = 89.354. Marignac bestimmte im Kaliumzirkoniumfluorid in vier Versuchen das Verhältnis $ZrO_2 : K_2SO_4$. Mittel nach Clarke (O = 16) 90.536 ± 0.113. Mats Weibull (*Acta Univ. Lund* [II] **18**, (1881/82) V, 21) erhielt aus dem Sulfat die Zahl 89.48 (O = 16), und aus dem Selenat (O = 16) 90.13. Bailey (*Chem. N.* **60**, (1889) 6) fand aus dem Sulfat (neu berechnet von Venable) für O = 16 90.65 ± 0.17. Venable (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 119) verwandelte $ZrOCl_2,3H_2O$ in ZrO_2 und fand für Zr 90.78 ± 0.34. — Die heute angenommene Zahl ist im wesentlichen das Resultat der Bestimmungen von Marignac, Bailey und Venable.

G. Allgemeines über Verbindungen. — Die Verbb. entsprechen im allgemeinen denen des Th, Ti, Si, auch Sn, mit welchen sie vielfach isomorph sind. Sie leiten sich hauptsächlich vom Dioxyd ZrO_2 ab. In diesem zeigt das Zr amphoteren Charakter, indem es in Verb. mit stärksten Säuren als Kation auftritt, mit anderen (H_2SO_4) komplexe Anionen bildet und in den Zirkonaten selbst, in Verb. mit O, als Anion fungiert. In den Salzen des Superoxyds bildet es den sauren Bestandteil, während das Suboxyd, wenn überhaupt vorhanden, zur Salzbildung nicht befähigt erscheint. Verbb. vom Typus des Äthans oder Äthylens, wie beim C und Si vorhanden, sind nicht bekannt. Dagegen zeigt sich eine Ähnlichkeit mit dem Si in der Neigung zur B. von Alkalipolyzirkonaten. Mit H verbindet sich Zr zu einer leicht dissoziierbaren Verb. von metallischem Charakter, während die Existenz eines gasförmigen Hydrids mindestens unbewiesen ist. Auch organometallische Verbb. sind nicht bekannt.

H. Verwendung des Zirkoniums bzw. der Zirkoniumverbindungen. a) *In der Beleuchtungstechnik.* — α) ZrO_2 wird für *Drummond'sches Licht* statt des Kalkes verwendet. Tessié du Motay (*Chem. N.* **18**, (1868) 276; *Dingl.* **191**, (1869) 252); Caron (*Compt. rend.* **66**, 850; *J. B.* **1868**, 978); Hofmann (*Entw. der chem. Ind.* **1875**, 1016); Draper (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 208; *C.-B.* **1877**, 673); Linnemann (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 1248; *C.-B.* **1886**, 260); Kochs (*Dingl.* **278**, 235; *J. B.* **1890**, 2850); Drossbach (*Chem. Ztg.* **15**, 328; *C.-B.* **1891** I, 772). Das Licht ist angeblich weniger hell und weiß als das Kalklicht, aber die Masse ist beständiger, auch gegen die Flamme. Hofmann. Vgl. a. ZrO_2. — β) Über die Verwendung von ZrO_2 für *Gasglühlichtkörper* s. Böhm (*Das Gasglühlicht* **1905**). — γ) ZrO_2 ist ein wichtiger Bestandteil der *Nernstlampenstifte*, in denen es, im Gemisch mit anderen Oxyden, als Leiter zweiter Klasse fungiert. — δ) Als Leiter erster Klasse können Zr und ZrC usw. als sehr schwer schmelzbare Substanzen in den Fäden elektrischer *Glühlampen* verwendet werden, die aus metallischem Zr, Hydrid, Nitrid, Carbid oder Gemischen derselben hergestellt werden. Wedding (*Elektrotechn. Z.* **26**, (1905) 85), R., die Zirkonlampe (*J. Gasbel.* **48**, 203; *C.-B.* **1905** I, 1290), Böhm (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 694, 729, 753; **31**, (1907) 985; 1014; 1037; 1049; *C.-B.* **1906** II, 1025; **1907** II, 1714).

b) *Anderweitige Verwendung.* α) Schöne Zirkone finden als *Edelsteine* Verwendung. — β) Zirkone werden ihrer Härte wegen zu *Achslagern* feiner Wagen und Spindeln feiner Räder benutzt. — γ) $ZrCl_4$ ist nach WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 393; *J. B.* **1887**, 618) ein guter *Chlorüberträger*. — δ) Die Verwendbarkeit für *Farblacke* untersuchten SCHEURER u. BRYLINSKI (*Bull. soc. Mulh.* **68**, (1898) 124) bei BÖHM (*Darst. der selt. Erden* II, (1905), 437) und GANDOURINE (a. a. O., 326) bei BÖHM (a. a. O.). — ε) Über Vorschläge zur Verwendung von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd zur Klärung von *Abwässern* s. BILTZ u. KRÖHNKE (*Ber.* **37**, 1745; *C.-B.* **1904** I, 1544). — ζ) Über Verwendbarkeit zur Gewinnung von *Edelmetallen*: KEEPORT (*D. R.-P.* 43231 (1887), *Ber.* **21** c, (1888) 458). — η) *Zirkontiegel*: WEDEKIND u. VEIT (*Ber.* **41**, 3769; *C.-B.* **1908** II, 1915).

J. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Zirkoniums. — Zusammenstellung der Literatur bei BÖHM (*Darst. der selt. Erden, Leipzig* **1905**).

a) *Nachweis.* — Verhalten in der *Borax-* und *Phosphorsalzperle*: WUNDER (*J. prakt. Chem.* **109**, (1870) 457; **110**, (1870) 211). — Fällung durch organische Basen: JEFFERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 540); HARTWELL (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1128). — Durch Thiosulfat: STROMEYER (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 379). — Als basisches Sulfat: HAUSER (*Ber.* **37**, (1904) 2024). — Nachweis mit Kurkumapapier: BRUSCH (*J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 7).

Mikroskopischer und mikrochemischer Nachweis: als Oxalat: FRESENIUS u. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 535); — als Kaliumzirkoniumoxalat: HAUSHOFER (*Mk. Reaktionen* **1885**), BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 156; *Anleit. z. mikrochem. Analyse* **1895**); — als Oxychlorid; HAUSHOFER, RUER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 456); — als Kaliumzirkoniumfluorid, Rubidiumzirkoniumfluorid, Cäsiumzirkoniumfluorid: BEHRENS; — als Natriumzirkonat: LEVY u. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **94**, (1882) 812); — als Zirkoniumsilikat (künstlicher Zirkon): HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* **107**, (1888) 1000).

b) *Quantitative Bestimmung.* — Fällung durch Alkalien und NH_3: VENABLE u. CLARKE, MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 252); — durch Oxalsäure: VENABLE u. BELDEN, RUER, RUER u. LEVIN; — durch Milchsäure, Salicylsäure: BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 67; *C.-B.* **1902** I, 296); — durch H_2O_2: BAILEY (*Chem. N.* **53**, (1886) 55, 260, 287; *C.-B.* **1886**, 172, 451, 682), WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 83); — durch H_2O_2 bei Ggw. von Milchsäure: WITT (bei BÖHM); — durch Na_2O_2: GEISOW u. HORKHEIMER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 374); — durch Thiosulfat: STROMEYER, HERMANN (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 331); — durch Natriumazid: CURTIUS u. DARAPSKY (*J. prakt. Chem.* **169**, (1900) 412); — durch K_2SO_4 (nicht brauchbar): LINNEMANN (*Monatsh.* **6**, (1885) 335). — Abscheidung als Oxychlorid: LINNEMANN, VENABLE (*Chem. N.* **64**, (1891) 315), MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 846); — als basisches Acetat: HABER (*Monatsh.* **18** (1897) 687); — als basisches Chromat: HABER; — als basisches Jodat: DAVIS JUN. (*Am. Chem. J.* **11**, (1889) 26); — als basisches Sulfit: BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 475).

c) *Trennung des Zirkoniums von anderen Körpern und Bestimmung neben diesen.* — *Alkalien und alkalische Erden*: Zusammenstellung der Literatur bei BÖHM.

Aluminium: BERLIN (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 147); DAVIS (*Am. Chem. J.* **11**, (1889) 26; *C.-B.* **1889** I, 454); BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 475; *C.-B.* **1894** II, 299).

Beryllium: GLASER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 612); POSSETTO (*Giorn. Farm. Chim.* **48**, 49; *C.-B.* **1898** I, 634).

Eisen: Durch Behandlung der Oxyde mit Wasserstoff: RIVOT (*Ann.* **78**, (1851) 211); GUTBIER u. HÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 92); DANIEL u. LEBERLE (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 393); GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 302); DANIEL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 475); — durch Behandlung der Oxyde mit HCl-Gas: HAVENS u. WAY (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 389); — durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und Behandlung mit Säuren etc.: BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 362; *Ann.* **5**, (1833) 246); SCHEERER (*Pogg.* [2] **59**, (1843) 481); BERLIN (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 147); — durch Behandlung der Hydroxyde mit Alkali- oder Ammonium-Carbonaten: KLAPROTH; GRUNER (*Gilb.* **13**, (1803) 495); BERZELIUS; SCHEERER (*Pogg.* **59**, (1843) 333; POSSETTO; GEISOW u. HORKHEIMER (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 372); — durch Behandeln der Hydroxyde mit Oxalsäure (unbrauchbar): DUBOIS u. SILVEIRA (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 111); BERLIN (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 145); ROSE-FINKENER; — durch Abscheidung des Zirkoniums als Oxychlorid: LINNEMANN (*Monatsh.* **6**, (1885) 335); BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 6); VENABLE (*Chem. N.* **64**, (1891) 315); MOISSAN u. LENGFELD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 651); MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 846); HANRIOT (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892), 161); — durch SO_2 und Alkalisulfite: BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832), 362; *Ann.* **5**, (1833) 246); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 76); BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 475); GEISOW u. HORKHEIMER; — durch Ammoniumsulfid in Gegenwart von Weinsäure: BERZELIUS; RAMMELSBERG (*Pogg.* [3] **63**, (1844) 142); CHANDLER (*Pogg.* [3] **102**, (1857) 447); HORNBERGER (*Ann.* **181**, (1876) 234); CLEVE bei BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 344, 362);

Geisow u. Horkheimer; v. Knorre (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904), 641); — durch Behandeln des mit $(NH_4)HS$ erhaltenen Nd. mit SO_2: Berthier; Rammelsberg; Henneberg (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 508); — durch H_2O_2; Na_2O_2; H_2O_2 und Alkali; Na_2O_2 und Alkali; H_2O_2 bei Gegenwart von Milchsäure: Bailey (*Ann.* **232**, (1885) 352); Geisow u. Horkheimer; Witt (bei Böhm); — durch Nitroso-β-Naphthol: v. Knorre; — durch Succinate: Klaproth; — durch Thiosulfat: Stromeyer (*Ann.* **113**, (1860) 127); Hermann (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 340); — durch $NaNO_2$: Böhm (*Darst. d. selt. Erden* **2**, (1905) 27); — durch gemeinsame Fällung und titrimetrische Bestimmung des Fe: Streit u. Franz (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 75); — elektrolytisch: Classen. u Bauer (*Ber.* **14**, (1881) 2783); Hintz (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 421). — Trennung von Fe neben Ti: Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 336; *C.-B.* **1908** I, 297); neben Ti und Th: Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 348; *C.-B.* **1908** I, 298).

Gallium: Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1625).

Kieselsäure: Ältere Arbeiten s. bei Böhm. — Linnemann (*Monatsh.* **6**, (1885) 335); Bailey (*Chem. N.* **53**, (1886) 287; **60**, (1889) 6; *C.-B.* **1886**, 682; **1889** II, 311); Venable (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 469; *C.-B.* **1894** II, 299); Moissan u. Lengfeld (*Compt. rend.* **122**, 651; *C.-B.* **1896** I, 887).

Mangan: Rammelsberg (*Pogg.* [3] **63**, (1844) 142; Cleve (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 344, 362); Possetto (*Giorn. Farm. Chim.* **48**, 49; *C.-B.* **1898** I, 634).

Phosphorsäure: s. Böhm.

Schwermetalle: s. Böhm.

Seltene Erden: s. später in diesem Bande ds. Handb.

Thallium: Wells u. Foote (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, 466; *C.-B.* **1897** II, 94).

Titan: Pisani (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 118); Hermann (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 338); Streit u. Franz (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 75); Demarcay (*Compt. rend.* **100**, (1885) 740); Bailey (*Chem. N.* **53**, 287; *C.-B.* **1886**, 682); Bäckström bei Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 85); Delafontaine (*Chem. N.* **75**, (1897) 229); Dittrich u. Pohl (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1904) 236); *C.-B.* **1905** I, 694); Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 344; *C.-B.* **1908** I, 298).

Thorium: Hermann (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 338; Glaser (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 612); *Z. anal. Chem.* **36**, 213; *C.-B.* **1897** I, 851); Delafontaine (*Chem. N.* **75**, 230; *C.-B.* **1897** II, 70); Possetto (*Giorn. Farm. Chim.* **48**, 49; *C.-B.* **1898** I, 634); Jannasch (*Leitfaden z. Gewichtsanalyse,* 2. Aufl., 430); Dittrich u. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 348; *C.-B.* **1908** I, 298).

d) *Spezielle Untersuchung des metallischen Zirkonium:* Wedekind u. Lewis (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 725).

ZIRKONIUM UND WASSERSTOFF.

Zirkoniumhydrid. — Beim Glühen eines Gemenges von 122 T. ZrO_2 mit 96 T. Mg unter Überleiten von H entsteht eine schwarze M., die, durch HCl von überschüssigem Mg befreit, ein schwarzes Pulver mit 0.73% H hinterläßt, augenscheinlich ein *Gemenge von* ZrH_2 *mit* ZrO_2 oder ZrO. — Verbrennt an der Luft mit Wasserstoffflamme zu ZrO_2. — Beim Auswaschen geht ein Teil des Zirkoniumhydrids (oder Metall oder ZrO?) kolloidal in Lösung (vgl. „kolloidales Zr", S. 5). Winkler (*Ber.* **23**, (1890) 2641; **24**, (1891) 888); *C.-B.* **1890** II, 644; **1891** I, 911); Matignon (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 1062; *C.-B.* **1901** I, 86). — Unter geeigneten Bedingungen erhält man die Verbindung in für Fäden elektrischer Glühlampen verwendbarer (s. S. 9) Form in verhältnismäßig reinem Zustande. Geht durch Erhitzen in der Luftleere in Zr über. — Beim Behandeln der Mg enthaltenden Reduktionsprodukte mit HCl entwickelt sich übelriechender H, der mit Silberlösung einen Nd. gibt und möglicherweise einen *gasförmigen Zirkoniumwasserstoff* enthält. Winkler. Ein ähnliches Gas erhielt Wedekind (*Ber* **35**, (1902) 3929; *C.-B.* **1903** I, 9), als er das Prod. der Reduktion von ZrO_2 durch Bor mit HCl behandelte.

ZIRKONIUM UND SAUERSTOFF.

Übersicht: I. ZrO(?). Zirkoniummonoxyd, S. 12. — II. ZrO_2. Zirkonoxyd, Zirkondioxyd, Zirkonsäure, S. 12. — III. Zr_2O_5(?) und ZrO_3. Zirkonsuperoxyde (nur in Form der Hydrate), S. 21.

Es leiten sich ab: von I. keine Verbindungen (ein Zirkonorhodanid wird von Hornberger angenommen (siehe dieses), von II. die Zirkoniumsalze, die komplexen Zirkoniumsäuren und die Zirkonate, von III. die Perzirkonate.

I. ZrO. Zirkoniummonoxyd.(?) — Bei der Reduktion von 1 Mol. ZrO_2 mit 1 At. Mg entsteht ein selbstentzündliches, nach Befreiung von MgO, Auswaschen und Trocknen in der Luftleere nicht mehr selbstentzündliches tiefschwarzes Pulver. Unl. in HCl, HNO_3, Königswasser. Verglimmt beim Erhitzen zu ZrO_2. WINKLER (*Ber.* **23**, (1890) 2642); DENNIS u. SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) (673). — Über ein von WHITNEY u. OBER erhaltenes Prod. der ungefähren Zus. ZrO und ein vielleicht dazugehöriges schwarzes Kolloid s. WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 391). Nach WEDEKIND (*Z. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1908) 289) entspricht das Hydrogel, das man aus der kolloidalen Lsg. von nach BERZELIUS dargestelltem sog. amorphem Zr gewinnt (s. S. 6), in der Zus. ungefähr dem ZrO (ber. 15% O, gef. 16.8% aus der Differenz), doch werden bei Einw. von Cl 31% Zr als $ZrCl_4$ verflüchtigt, während dabei im wesentlichen die B. von nicht flüchtigem $ZrOCl_2$ zu erwarten gewesen wäre.

II. ZrO_2. Zirkoniumdioxyd. *Zirkoniumoxyd.* A. *Wasserfrei.* — Natürlich als *Baddeleyit* zu Rakwana (Ceylon), sehr selten; in Brasilien, speziell in Jacupiranga (São Paolo), hier vorübergehend *Brazilit* genannt, in nicht unbedeutenden Mengen.

a) *Bildung.* Aus Zr, s. S. 7. Auch die Hydride, Nitride und Karbide verbrennen zu ZrO_2. Zirkoniumhydroxyd und Zirkoniumsalze von flüchtigen oder zersetzbaren Säuren lassen beim Glühen an der Luft ZrO_2 zurück.

b) *Darstellung.* b[1]) *Aus dem Zirkon.* — Da dieses Mineral mit Spinell, Granat u. a. gemengt vorkommt, so glüht man ihn, wodurch er seine Farbe verliert und ausgelesen werden kann. Glühend abgelöscht läßt er sich in einem eisernen Mörser pulvern und vom Fe durch Digestion mit HCl wieder befreien. — Viel besser als das Glühen wirkt längeres Erhitzen mit HFl-Dämpfen, wobei aus den Poren der Zirkonkristalle ein leicht zersetzbares Silikat herausgelöst wird. Das Zirkonmineral zerfällt dabei zu einem gröblichen Pulver, das nun leicht weiter zu zerkleinern ist. LINNEMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, (1885) 1019); s. darüber auch VENABLE (*Chem. N.* **64**, (1891) 315). — Nur die erste Darstellungsweise gestattet die Anwendung von gepulvertem Zirkon, bei allen anderen Methoden muß das Mineral aufs feinste geschlämmt sein. — 1. Man mischt 1 T. Zirkonpulver mit 2 bis 3 T. $HKFl_2$, erhitzt in einer Platinschale, bis das anfangs eintretende Aufschäumen nachgelassen hat und die M. hart und trocken geworden ist, zerkleinert und füllt sie in einen Platintiegel, den man zum Rotglühen erhitzt. Man erhält die klare Schmelze 10 bis 15 Min. in Fluß, gießt aus, pulvert und kocht mit W. aus, (dem etwas HFl beigemischt ist, WÖHLER), wobei Kaliumzirkoniumfluorid auf dem Filter bleibt. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Abkühlen das meiste Kaliumzirkoniumfluorid, der Rest wird durch Einengen und Abkühlen erhalten, bis endlich Blätter von $HKFl_2$ erscheinen. Das nötigenfalls durch Umkristallisieren gereinigte Salz wird mit so viel H_2SO_4, daß während der Zers. eine klare Lsg. entsteht, zuletzt bis zum starken Glühen erhitzt, worauf man das zurückbleibende Gemenge von ZrO_2 und K_2SO_4 mit kochendem W. auswäscht. MARIGNAC. S. auch BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 7); TRAUBE (*Jahrb. Miner.*, Beil.-Bd. **10**, (1895/6) 470; *C.-B.* **1896** II, 130). $H(NH_4)Fl_2$, welches H. ROSE (*Pogg.* **108**, 20; *J. B.* **1859**, 676) und POTYKA (*J. B.* **1859**, 677) vorschlugen, schließt den nicht geschlämmten Zirkon sehr unvollständig auf. MARIGNAC. HORNBERGER (*Ann.* **181**, 232; *J. B.* **1876**, 240) erhitzt $ZrFl_4$ mit H_2SO_4 bis zum Verdampfen des HFl und der meisten H_2SO_4, löst in W. und fällt ZrO_2 mit NH_3, wobei Erwärmen vermieden werden muß. Da der gallertartige Nd. schlecht auszuwaschen ist, so wird er in HCl gelöst, wieder mit NH_3 gefällt und nun erst gewaschen. — 2. Ein Gemisch von 10 T. NaOH und 1 T. NaFl schließt $2^1/_2$ T. Zirkon noch besser auf als reines NaFl. Die Zers. ist mit einem guten Bunsenbrenner in 10 bis 15 Min. beendet. Die Schmelze wird mit W. extrahiert und das gebildete Natriumzirkonat in HCl gelöst. LINNEMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, (1885) 1019); s. a. BAILEY, VENABLE (*Chem. N.* **64**, (1891) 315). — 3. Die übrigen Methoden unterscheiden sich in bezug auf das Aufschließen und auf die weitere Behandlung der aufgeschlossenen Masse.

α) *Aufschließen.* Man wendet entweder mit KLAPROTH und BERZELIUS KOH oder NaOH (auf 1 T. Zirkon 4 bis 5 T. KOH, KLAPROTH, BERZELIUS; 2 T. KOH, DUBOIS u.

SILVEIRA; 3 T. NaOH, BERTHIER, MELLISS), oder mit WÖHLER Alkalikarbonate an (1 T. Zirkon, 4 T. Na_2CO_3, WÖHLER, 3 T., BERTHIER, 4 T. Na_2CO_3 und 0.5 T. KNO_3, HENNEBERG), erhitzt in ersterem Falle in einem Silbertiegel gelinde, in letzterem in einem Platintiegel zum anfangenden Weißglühen. S. a. WELLS u. FOOTE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 434; *C.-B.* **1896** I, 239); DENNIS u. SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 673). Auch kann man ein Gemenge von 1 T. Zirkon mit 3 T. K_2CO_3 in einem Platintiegel zunächst gelinde glühen, dann mitten in die M., so daß der Tiegel nicht davon berührt wird, Stücke NaOH einlegen, die schmelzen und in die poröse M. eindringen. Es ist hierauf noch $^3/_4$stündiges Erhitzen nahe zum Weißglühen erforderlich. BERZELIUS. Oder man schmilzt 1 T. Zirkon mit 2 T. NaOH zunächst im Silbertiegel und setzt die Schmelze dann noch in einem Kohlentiegel der Weißglut aus. BERTHIER. — Das Mineral wird mit $KHSO_4$ aufgeschlossen und das beim Auswaschen der Schmelze mit W., dem etwas H_2SO_4 zugesetzt ist, bleibende basische Sulfat mit KOH geschmolzen. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 815). — *Kritik* aller dieser Methoden bei LINNEMANN; BAILEY. — Auch durch Schmelzen mit 2.4 T. PbO, oder mit Quarz und Marmor (10 T. Zirkon, 3.3 T. Quarz, 11.1 T. Marmor) im Kohlentiegel läßt sich der Zirkon aufschließen. In letzterem Falle wird vorhandenes Fe reduziert und kann als König abgesondert werden. BERTHIER. — Erhitzen mit Kohle im Chlorstrom, WÖHLER (*Berzel. J. B.* **20**, 83); MATTHEWS; s. bei Zirkoniumchlorid. — 4 T. einer Mischung von 2 T. Kaliumborfluorid und 3 T. K_2CO_3 schließen 1 T. Zirkon bei Rotglut schnell auf, auch Kristalle. Auch durch Erhitzen mit Natronlauge unter Druck tritt Zers. ein. STOLBA (*Listy chemické* **13**, 119; *C.-B.* **1889** I, 297). — Ein Gemenge von Zirkon und C wird im elektrischen Ofen einem durch 30 bis 35 Amp. und 70 Volt erzeugten Bogen ausgesetzt. Aus dem reduzierten Mineral verflüchtigt sich Si und SiO_2, während Zr bis auf 1 bis $1^1/_2$% frei von Si, zurückbleibt. Erhitzen des Minerals ohne C bewirkt Verflüchtigung des SiO_2 unter Mitnahme beträchtlicher Mengen ZrO_2. TROOST (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1428). — MOISSAN u. LENGFELD (*Compt. rend.* **122**, 651; *C.-B.* **1896** I, 887) schmelzen mit 1000 Amp. und 40 Volt 10 Min. lang. — Besser als durch C kann man die Reduktion durch CaC_2 im Entstehungszustande bewirken. RENAUX (*Contrib. à l'étude de la Zircone* **1900**, bei WEDEKIND); WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 81).

β) *Weitere Behandlung.* — Hat man mit Alkalien oder Alkalikarbonaten aufgeschlossen, so wird die Schmelze gepulvert und mit viel k. W. behandelt, wodurch Alkalisilikat in Lsg. geht und ein kristallinischer Rückstand bleibt. Er ist nach SCHEERER Natriumzirkonat (oder, wenn man K_2CO_3 anwandte, Kaliumzirkonat, KNOP), nach WÖHLER, GIBBS und anderen enthält er auch SiO_2. Man zersetzt ihn durch Digestion mit HCl, verdunstet im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit HCl-haltigem W. auf, filtriert etwa vorhandenes SiO_2 ab und fällt Zr mit Ammoniak. DUBOIS u. SILVEIRA (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 111). WÖHLER. Auch kann man aus der neutralisierten, stark verd. Lsg. in HCl durch viertelstündiges Kochen das Zr als (eisenfreies) Oxychlorid fällen und den Nd. durch Glühen oder Zers. mit Alkali in ZrO_2 verwandeln. Oder man sättigt die neutralisierte Lsg. in HCl mit K_2SO_4, wäscht das gefällte (kalihaltige) basische Zirkoniumsulfat mit einer gesättigten Lsg. von K_2SO_4 und zersetzt es durch KOH. BERZELIUS. CHEVREUL formt aus dem kristallisierten Rückstande mit Hilfe von konz. HCl einen Teig und wäscht diesen mit konz. HCl, solange das Abfließende sich mit $(NH_4)HS$ noch färbt, wobei Zirkoniumoxychlorid ungelöst bleibt. Doch geht nach BERZELIUS ein Teil desselben mit dem Fe in Lsg. — Aus dem im elektrischen Ofen entstehenden Zirkoniumkarbid kann man durch Erhitzen in Cl die Chloride des Zr, Si, Fe abdestillieren und aus ihrer Lsg. in sd. HCl das Zirkonoxychlorid auskristallisieren lassen. MOISSAN; RENAUX. Oder man löst das Carbid in Königswasser und fällt das Zr mit NH_3. WEDEKIND.

Ist die erhaltene Zirkonerde eisenhaltig, so dienen zur *Entfernung des Fe* die folgenden Methoden. 1. Man digeriert den durch NH_3 erzeugten

Nd. mit wss. Oxalsäure, die Fe_2O_3 auflöst, Zirkoniumoxalat wenigstens zum Teil ungelöst läßt. Es ist durch Glühen oder durch Behandlung mit KOH zu zersetzen. DUBOIS u. SILVEIRA. WÖHLER. Ein Überschuß der Oxalsäure löst auch das Zirkoniumoxalat. BERLIN. — 2. Man löst den Nd. in Weinsäure, neutralisiert mit NH_3 und fällt das Fe durch $(NH_4)HS$. Aus dem Filtrat wird das ZrO_2 durch Abdampfen und Glühen bei Luftzutritt erhalten. BERZELIUS. Auch kann das ZrO_2 aus der ammoniakalischen Weinsäurelösung durch H_2O_2 abgeschieden werden. WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 81); HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 190 Anm.). — 3. Man löst den Nd. in HCl, sättigt die Lsg. mit H_2S, beseitigt den etwa entstehenden Nd. und fällt das Filtrat mit NH_3. Wird das erzeugte Gemenge von FeS und Zirkoniumhydroxyd mit wss. SO_2 übergossen, so löst sich das Fe zugleich mit wenig Zr, welches beim Kochen (falls H_2SO_4 und KOH vorhanden, mit diesen verbunden, HENNEBERG) vollständig niederfällt; das meiste Zr bleibt ungelöst und wird mit W. ausgewaschen. BERTHIER. WEDEKIND. Einfacher übergießt man das durch NH_3 gefällte Gemenge von $Fe(OH)_3$ und $Zr(OH_4)$ mit $(NH_4)HS$, dekantiert nach einiger Zeit die Fl. und übergießt den schwarzen Nd. mit wss. SO_2, wodurch ZrO_2 farblos zurückbleibt. WÖHLER. — Über die Reinigung durch Behandeln der wss. Lsg. mit SO_2 s. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 475; *C.-B.* **1894** II, 299); DENNIS u. SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 673; *C.-B.* **1896** II, 651). — 4. Man verdünnt die Lsg. des Nd. in HCl, bis auf 1 T. ZrO_2 100 T. Fl. vorhanden sind, setzt zu dieser Lsg. auf je 1 T. ZrO_2 4 T. kristallisiertes $Na_2S_2O_3$ und kocht, wodurch das Zr (als Hydrat, nicht, wie HERMANN annimmt, als Thiosulfat) völlig gefällt wird, während das Fe (als Ferrotetrathionat) gelöst bleibt. Man löst den gewaschenen Nd. in HCl, erwärmt, bis sich der S zusammengeballt hat, filtriert und fällt durch NH_3 Zirkoniumhydroxyd. HERMANN. A. STROMEYER (*Ann.* **113**, (1862) 127). — 5. Nach BERLIN (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 147) erhitzt man ein Gemenge von ZrO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 mit 4 bis 5 T. Na_2CO_3 eine halbe Stunde zum Weißglühen und behandelt die Schmelze mit HCl, der den größten Teil des ZrO_2 rein zurückläßt. ZrO_2 wird mit $NaHSO_4$ geschmolzen, in W. gelöst und mit NH_3 aus der Lsg. gefällt. Über Reinigung durch Umkristallisieren des Oxychlorids $ZrOCl_2.8H_2O$ aus der Lsg. in HCl s. BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 6); VENABLE (*Chem. N.* **64**, (1891) 315); HAUSER (*Ber.* **37**, (1904) 2024); RUER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 458). — LINNEMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, (1885) 1023) behandelt das durch Lsg. des rohen Natriumzirkonats in HCl und Eindampfen entstandene Gemisch von Chloriden mit einer Mischung von rauchender HCl, D. 1.17, abs. A. und Ae., in der $ZrCl_4$ fast unl. ist, die anderen Chloride l. sind. VENABLE behandelt mit 1 T. starker HCl und 4 T. Alkohol. — 7. Über Verwendung des basischen Sulfates $4ZrO_2.3SO_3,14H_2O$ zur Reinigung s. HAUSER (a. a. O.; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 185); RUER (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 282; **46**, (1905) 458). — 8. Zur Trennung von etwa vorhandenem TiO_2 (vgl. Vorkommen) kocht man die schwefelsaure Lsg. des Zr mit gleichviel Essigsäure, wodurch TiO_2 völlig gefällt wird. STREIT u. FRANZ (*J. prakt. Chem.* **108**, 65; *J. B.* **1869**, 915). S. auch PISANI (*Compt. rend.* **59**, 298; *J. B.* **1864**, 705). — Weitere Trennungen s. S. 10.

b²) *Aus dem Eudialyt.* — Das Mineral wird in wallnußgroßen Stücken zum Glühen (nicht Schmelzen) erhitzt, der Tiegelinhalt glühend in W. geschüttet. Die feingepulverte M. wird dann mit dem doppelten Gewicht HCl angerührt, worauf nach kurzer Zeit lebhafte Rk. eintritt. Nach dem Abscheiden der SiO_2 kocht man mit W. $^2/_3$ des ZrO_2 befinden sich in Lsg., werden durch NH_3 gefällt und durch nochmalige Fällung mit $Na_2S_2O_3$ gereinigt; $^1/_3$ ist bei dem SiO_2 im Rückstand, aus dem es durch H_2SO_4 in Lsg. gebracht wird; dann Fällung mit NH_3 als reines Hydroxyd. Ausbeute fast theoretisch. Es läßt sich auch unreiner Eudialyt auf diese Weise verarbeiten. RÖRDAM (*Meddelelser fra Grönland* **1888**, 7; *Chem. Z.* **13**, (1889) *Rep.* 73).

b[3]) *Aus dem Baddeleyit.* — Das feingepulverte Mineral läßt sich zum größten Teil schon durch Abrauchen mit H_2SO_4 aufschließen. WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1683; Ref. aus d. *Verhandlgg. 78. Vers. D. Naturf. u. Ärzte* **1906**).

b[4]) *Kristallisiertes Zirkoniumoxyd.* — 1. Durch Einw. von Borsäure auf dampfförmiges $ZrFl_4$; es sind kleine, zu salmiakähnlichen Dendriten verwachsene Kristalle, die sich nicht in H_2SO_4 lösen, aber durch $KHSO_4$ angegriffen werden. H. DEVILLE u. CARON (*Ann.* **108**, (1858) 55; *Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 109; *J. B.* **1858**, 2). — 2. Durch Schmelzen mit Borax im Porzellanofenfeuer. Die Kristalle sind kürzere oder längere Prismen des tetragonalen Systems mit pyramidalen Endigungen, isomorph mit Zinnstein, Rutil und Thoriumoxyd. D. 5.71 bis 5.742. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **114**, 612; *J. B.* **1861**, 200). Setzt man eine mit ZrO_2 mäßig gesättigte Boraxperle, nachdem sie vor dem Lötrohr klar geblasen ist, einige Zeit der Rotglut aus, so trübt sie sich durch Ausscheidung von feinen Nadelbüscheln (auch durch Flattern wird die Perle weiß, trübe, BERZELIUS); läßt man durch anhaltendes und starkes Erhitzen einen größeren Teil des Borax verdampfen, so läßt sie schon beim Erkalten würfelartig gruppierte Nadeln erkennen. WUNDER (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 475 und [2] **2**, (1870) 211). Im PERROT'schen Ofen, besser vor der Gebläselampe werden durch Schmelzen von ZrO_2 mit Borax und Auslaugen der Schmelze mit verd. H_2SO_4 wasserhaltige und flächenreiche rhombische Kristalle von ZrO_2 erhalten, D. 5.42 bis 5.52. AD. KNOP (*Ann.* **159**, (1871) 52). — Über vergebliche Versuche mit Borax s. VENABLE u. BELDEN. — 3. Aus der Phosphorsalzperle. WUNDER. S. dagegen KLAPROTH; VENABLE u. BELDEN. — 4. Durch Schmelzen von ZrO_2 mit K_2CO_3 erhält man hexagonale Lamellen. OUVRARD (*Compt. rend.* **112**, 1444; *C.-B.* **1891** II, 248). Dieselben Lamellen entstehen aus der Schmelze mit Na_2CO_3 bei der Einhaltung bestimmter Bedingungen. D. 4.9. LÉVY u. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **94**, 812; *J. B.* **1882**, 1527). — 5. Löst man Zirkoniumoxyd, -chlorid oder -phosphat in geschmolzenem Trikaliumphosphat unter Zusatz von KCl, so verflüchtigen sich bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. K und P_2O_5, und es bleibt ZrO_2 in quadratischen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, nicht isomorph mit ebenso dargestelltem ThO_2. D. 5.726. TROOST u. OUVRARD (*Compt. rend.* **102**, 1422; *C.-B.* **1886**, 594). — 6. Im HCl-Strom verwandelt sich amorphes ZrO_2 bei 3 Atm. Druck unterhalb beginnender Rotglut in rhombische Tafeln. Auch durch Zers. von $ZrCl_4$ entsteht kristallisiertes ZrO_2. HAUTEFEUILLE u. PERREY (*Compt. rend.* **110**, 1038; *J. B.* **1890**, 549).

c) *Eigenschaften.* — Weißes, rauh anzufühlendes Pulver, das Glas ritzt, oder (durch Glühen des nicht gepulverten Hydroxyds) harte Stücke. BERZELIUS. Kristallisiert dimorph. Als Baddeleyit monoklin. NORDENSKJÖLD beobachtete in einer Boraxschmelze eine tetragonale Modifikation. Tetragonal; a : c = 1 : 1.0061. Scharf ausgebildete Kristalle von m{110} mit 0{111} oder r{201} und nicht bestimmbare Bipyramiden. (110) : (111) = 35° 6': (111) ; $(1\bar{1}1)$ = 70° 12'. Eine Isomorphie mit Zirkon ist nicht vorhanden. Kristallisiertes ZrO_2 ist vielleicht isodimorph mit SiO_2. S. darüber RETGERS (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 620); ebenda über die Formübereinstimmung mit Zirkon (Morphotropie ?).

Baddeleyit. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.9859 : 1 : 0.5109. β = 98° 45½'. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {120}, {101}, $\{\bar{1}01\}$, {021}, $\{\bar{1}11\}$, {111}. (100) : (110 = 44° 17½'; (100) : (001) = 81° 14½'; (100) : (021) = 83° 28½'; (100) : (101) = 55° 33½'; (100) : (111) = 49° 40½'; (001) : $\bar{1}$01) = 29° 4'; (001) : (111) = 51° 17'; (001) : $(\bar{1}11)$ = 37° 49'; (110) : (111) = 32° 22'; $(\bar{1}10)$: $(\bar{1}01)$ = 25° 34¾'. Häufig Zwillinge nach {100}, {110} und {201}. Farbe schwefelgelb bis braun und schwarz. Fett- bis Glasglanz. Vollkommen spaltbar nach

{001}, weniger {110}; Ebene der optischen Achsen {010}; negative Doppelbrechung. HUSSAK (*Miner. Mitth.* **14** (1894) 395). — Härte 6 bis 7. D. 5.41, WEDEKIND; 6.025, FLETCHER. — Radioaktiv. WEDEKIND. — Enthält in den reinsten Exemplaren bis zu 98% ZrO_2. HUSSAK (*Z. Kryst.* **24**. (1895) 164; **27**, (1897) 324; **28**, (1897) 813); BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **24**, (1895) 165); FLETCHER (*Z. Kryst.* **25**, (1896) 297); HUSSAK u. REITINGER (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 550); WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1683; **21**, (1908) 2270).

Vor dem Lötrohr unschmelzbar und nicht flüchtig. Gibt ein ungewöhnlich blendendes Licht. BERZELIUS. Strahlt im Verhältnis zum Licht sehr wenig Wärme aus. Gibt ein kontinuierliches Spektrum ohne Linien. LINNEMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, (1886) 1248). — Zirkonstifte, aus gebranntem ZrO_2 durch Kneten mit borsäurehaltigem W. und Glühen in eisernen Formen oder auch ohne Zusatz eines Bindemittels hergestellt, zeigen im Knallgasgebläse ein um $^1/_6$ stärkeres Lichtemissionsvermögen als Magnesiastifte und bleiben selbst bei monatelangem Gebrauch unverändert. CARON. Über die Lichtemission von glühendem ZrO_2 s. BETTENDORFF (*Ann.* **256**, (1889) 167). Vgl. a. unter „Verwendung des Zirkoniums", S. 9. — VAUQUELIN's Zirkonerde, welche im Essenfeuer zur porzellanartigen M. schmilzt, enthielt nach BERZELIUS K_2O. — D. 5.45, HERMANN, 5.50, SJÖGREN, 5.49, VENABLE u. BELDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 273; *C.-B.* **1898** I, 1095), 5.85, NILSON u. PETTERSSON (*Ber.* **13**, 1459; *J. B.* **1880**, 237), 5.66 für ZrO_2 aus gewöhnlichem Hydroxyd, 5.65 aus „Metahydroxyd" (s. S. 17). RUER (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 282). Das von anderen gefundene niedrigere spez. Gew. (4.35, VAUQUELIN; 4.90, BERLIN) ist durch Gehalt an basischen Salzen oder fremden Oxyden bedingt. HERMANN. — Spez. Wärme 0.1076; Molekularwärme 13.13; Molekularvolumen 20.86 (für spez. Gew. 5.85). NILSON u. PETTERSSON. — ZrO_2 ist diamagnetisch. ANGSTRÖM bei NILSON u. PETTERSSON. Molekularmagnetismus $k = -0.003 \times 10^{-6}$ bei 15°, ST. MEYER (*Monatsh.* **20**, (1899) 797). — Schmilzt und verdampft im elektrischen Ofen mit Leichtigkeit. Werden die Dämpfe an einem kalten Körper kondensiert, so bildet ZrO_2, nachdem es gewaschen und von CaO befreit ist, rundliche weiße Körner, die u. Mk. keine transparenten Teile zeigen und Glas leicht ritzen. D. 5.10. Außer der geschmolzenen M. erhält man auch charakteristische Kristalle von ZrO_2. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1222).

Zirkonoxyd wird im elektrischen Ofen durch C, Si oder B reduziert. Die Reduktion durch C beginnt nach GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1493) bei 1400°. — Durch Glühen mit C in Cl oder Br entstehen die Tetrahalogenide. — Erhitzen mit PCl_5 oder in CCl_4 verwandelt in $ZrCl_4$. — Auch in einem Gemenge von Cl und S_2Cl_2 verwandelt sich ZrO_2 unterhalb der Rotglut in $ZrCl_4$. BOURION (*Compt. rend.* **145**, 62; *C.-B.* **1907** II, 880). S. a. ROSENHEIM u. HERTZMANN (*Ber.* **40**, 810; *C.-B.* **1907** I, 1021). — Färbt sich beim Glühen mit Kobaltlösung schmutzig violett. — Bis zum Erglimmen erhitztes ZrO_2 löst sich nach BERZELIUS in HFl schwierig, in konz. H_2SO_4 nur, wenn man es fein gepulvert mit einem Gemisch von 2 T. H_2SO_4 und 1 T. W. bis zum Verdampfen des W. und der überschüssigen H_2SO_4 erhitzt; in anderen Säuren löst es sich nicht auf. Nach VENABLE u. CLARKE (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 434; *C.-B.* **1896** II, 11) wird ZrO_2, auch geglüht, durch lange Digestion mit HCl allmählich gelöst. Stark geglühtes ZrO_2 ist praktisch unl. in allen Säuren außer HFl, in der es sich beim Erhitzen leicht löst. VENABLE u. BELDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 119; *C.-B.* **1898** I, 708). Über die Löslichkeit in H_2SO_4 s. VENABLE u. BELDEN; RUER (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 282). — Geschmolzene Alkalien greifen stark an, aus geschmolzenen Alkalikarbonaten (Na, K, Li) wird CO_2 freigemacht, ohne daß sich im allgemeinen wesentliche Mengen von Zirkonaten bilden. Schmelzen mit Chloriden, speziell

der Erdalkalien und des Li, gibt Zirkonate (s. diese). — Durch Schmelzen mit $NaHSO_4$ (oder $(NH_4)HSO_4$, H. Rose) oder mit $HKFl_2$ werden lösliche Zirkonsalze erhalten. $KHSO_4$ schließt zwar auf, die klare Schmelze gibt jedoch mit W. ein unl. Doppelsalz. S. Kaliumzirkoniumsulfat. — Unl. in geschmolzenem B_2O_3. Venable u. Clarke.

B. *Zirkoniumhydroxyde.* a) *Mit verschiedenem Wassergehalt.* — Aus Zirkoniumsalzen durch Fällung mit Alkalien und NH_3. S. unten. — Weißer, voluminöser, halb-gallertartiger Nd., der zur durchscheinenden M. von muscheligem Bruch austrocknet. Vauquelin. Heiß gefälltes Hydroxyd ist voluminöser als kalt gefälltes, die Zus. ist dieselbe. Ruer (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 282). Enthält nach dem Abtropfen auf dem Filter ± 150 Mol. H_2O (95%), nach dem Trocknen an der Luft ± 6 Mol. (47%). van Bemmelen (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 125). Nach dem Trocknen in der Luftleere hat es die Zus. $ZrO_2,1^1/_2H_2O$ mit 20% H_2O, Davy, 19.38%, Paykull (ber. 18.12%), über H_2SO_4: $ZrO_2,2H_2O$, 22.89%, Hermann, 23.01%, Mandl (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 290), ebenso mit Petroläther gewaschen, Venable u. Belden (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 273) (ber. 22.67%); bei 100° getrocknet ZrO_2,H_2O, gleichviel, ob heiß oder kalt gefällt: 12.89%, Berzelius, 13.49%, Paykull (*Ber.* **12**, (1879) 1719) (ber. 12.84%); bei 110° getrocknet ebenso, 13.16%. Mandl. v. Bemmelen errreichte die Zus. ZrO_2,H_2O erst bei 140°, bei einem anderen Präparat bei noch höherer Temperatur. Von da ab blieb der Wassergehalt konstant bis 200°. Bei 300° waren noch 0.7 bis 0.6 Mol. H_2O vorhanden. Waschen mit A. und Ae. entzieht H_2O bis auf 9% bis 11% und anscheinend noch weiter. — D. des Hydrates mit 25.97% $H_2O = 3.25$. Venable u. Belden. — Nimmt an der Luft CO_2 auf, Paykull (*Ber.* **12**, (1879) 1719), im CO_2-Strom bis 16.4%, die es im Luftstrom zum großen Teil wieder abgibt. Venable u. Belden. — Erhitzt man, nachdem alles W. entwichen, bis zum anfangenden Glühen, so tritt (zuweilen, nicht immer, H. Rose) Erglimmen ein. H. Davy (*Gilb.* **20**, (1895) 398). Das Erglimmen tritt bei ca. 300° ein, und nur dann nicht, wenn das Hydroxyd bei einer unter 300° liegenden Temp. so entwässert wurde, daß es weniger als 1.9% H_2O enthält. Umwandlungswärme bei dieser Rk. auf 1 g $ZrO_2 > 9.2$ Kal. Ruer. Auch nach dem Erglimmen enthält die Substanz noch etwas W., das erst durch Ausglühen beseitigt wird. Ruer. van Bemmelen. — Beim Entwässern und Wiederwässern des Hydroxyds nimmt der Gehalt an H_2O beständig ab. van Bemmelen. Aus Metazirkoniumchlorid-Lsg. (s. diese) fällt durch NH_3 „*Metazirkoniumsäure*“ als schleimiger Nd., der ein viel geringeres Volumen einnimmt als gewöhnliches Hydroxyd; bei 100° getrocknet: $ZrO_2,^2/_3H_2O$. Ruer. Durch fortgesetztes Kochen kann es so erhalten werden, daß es bei 100° die Zus. $ZrO_2,^1/_2H_2O$ hat. van Bemmelen. — Geht beim Erhitzen ohne Feuererscheinung in Dioxyd über, das mit dem gewöhnlichen ZrO_2 identisch ist. Ruer. — Völlig unl. in H_2O. Venable u. Belden. Ältere Angabe: Melliss. — Das k. gefällte und k. gewaschene Hydroxyd löst sich leicht in HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4. Oxalsäure, wenig in Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure. Hannay (*J. Chem Soc.* [2] **11**, (1873) 703); Sjögren (*Pogg. Ann. Ergbd.* **3**, (1853) 465); Linnemann (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, (1885) 1019); Venable u. Belden; Mandl. Verhalten gegen verdünnte H_2SO_4 s. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 185). Nach Hannay (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 703) löst sich aus Zirkonen von hohem spez. Gew. dargestelltes Zirkoniumhydroxyd schwerer in Oxalsäure als solches aus leichten Zirkonen. — Das h. gefällte oder mit sd. W. gewaschene Hydroxyd löst sich nur bei längerem Erhitzen mit konz. Säuren. Steht es indessen mit der Säure mehrere Tage lang in Berührung, so löst es sich ebenso wie das k. gefällte. Venable u. Belden. — Sehr wenig l. in konz., praktisch unl. in verd. Alkalilaugen. Venable u. Clarke. S. bei Kalium- und Natriumzirkonat. — NH_3, D. 0.90, löst nicht merklich, NH_3, D. 0.96, im Verhältnis 1 : 10000. Venable u. Belden. Nach Berzelius unl. in kochenden wss. Ammoniumsalzen, nach Hermann unl. in Alkalikarbonaten. Nach Venable u. Belden löst konz. Ammonium-

karbonat im Verhältnis von etwa 1 : 100, stark ammoniakalische Ammoniumtartratlösung etwas weniger.

b) *Kolloidale Zirkoniumhydroxydlösung*, die LOTTERMOSER (*Über anorganische Kolloide* **1901**. 9) weder durch Dialyse des Chlorids, noch durch Anätzung des Hydroxyds, noch durch Behandlung des aus Zirkoniumoxalat gewonnenen ZrO_2 erhalten konnte, stellte BILTZ (*Ber.* **35**, (1902) 4431; *C.-B.* **1903** I, 313; *Ber.* **37**, 1095; *C.-B.* **1904** I, 1123) durch Dialyse von Zirkoniumnitrat dar. Lsg. im auffallenden Licht trübe, im durchfallenden klar. Enthält neben wenig Nitrat 1.98 g ZrO_2 in 100 ccm Lösung. Beständig gegen Aufkochen, ziemlich beständig gegen Elektrolyte. Goldzahl (nach ZSIGMONDY) 0.046 bis 0.09. Gegen H_2O positiv geladenes Hydrosol. BILTZ. S. a. BILTZ u. GEIBEL (*Ges. Wiss. Götẗing.* **1906**, 141; *C.-B.* **1906** II, 851). RUER erhielt durch Dialyse von Oxychloridlösungen eine auch im auffallenden Licht klare Lsg. mit etwa 6 g ZrO_2 im Liter. In diesen Lsgg. ist das noch vorhandene Cl nicht ohne weiteres durch $AgNO_3$ fällbar, eine Erscheinung, die auf der Schutzwirkung des kolloidalen Hydroxyds gegenüber AgCl, das dadurch auch kolloidal in Lsg. gehalten wird, beruht. Versucht man der Lsg. das letzte Cl zu entziehen, so scheint Gelbildung einzutreten. — Kolloidale *Metazirkoniumsäurelösung* stellte RUER fast ganz chlorfrei durch Dialyse von Metazirkoniumchlorid her. Milchige Fl., durch Säuren fällbar. Nd. in reinem W. wieder zu milchiger Fl. löslich. — Zirkoniumhydroxyd ist nach VAN BEMMELEN eine Adsorptionsverbindung von ZrO_2 oder einem hypothetischen Hydroxyd mit H_2O. Es erleidet als Sol oder Gel Modifikationen in seinem Bau, die mit Änderung seines Adsorptionsvermögens verbunden sind. Metazirkonsäure ist stark „modifiziertes" Gel. — Eine kolloidale Lsg., die NH_4NO_3 enthält, stellte MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **52**, 316; *C.-B.* **1907** I, 698) folgendermaßen dar: 3 g Zirkoniumnitrat werden in W. gelöst, in der Kälte mit NH_3 gefällt, der Nd. mit k. W. bis zum Verschwinden des Überschusses von NH_3 ausgewaschen, danach in einer Lsg. von 10 g Zirkoniumnitrat in W. zunächst eine Viertelstunde in der Kälte, dann eine Viertelstunde auf dem Wasserbade behandelt und schließlich anhaltend gekocht. Das filtrierte Sol stellt eine opalisierende Fl. dar, die beim Eindampfen einen gummiartigen Rückstand hinterläßt, der mit W. zunächst aufquillt und sich dann löst. Schwach dissoziierte einwertige Anionen üben keine, stark dissoziierte schwach koagulierende Wirkung aus. Mehrwertige Anionen wirken intensiv ausfällend. Die Wertigkeit des Kations ist belanglos. — ROSENHEIM u. HERTZMANN (*Ber.* **40**, 810; *C.-B.* **1907** I, 1021) stellten durch Dialyse einer 1.5%igen Lsg. von Zirkoniumacetat eine im auffallenden und im durchfallenden Licht absolut klare kolloidale Lsg. her, die 0.45% ZrO_2 und nur sehr geringe Mengen Essigsäure enthält. Dieselbe verhält sich qualitativ gegen Elektrolyte wie die von MÜLLER beschriebene. — Elektrolytfreie kolloidale Lsg. erhält man durch Fällung einer Zirkoniumlösung durch NH_3 in der Kälte, mehrtägiges Waschen des Nd. mit CO_2-freiem W., bis der Nd. sich löst und NH_3 nicht mehr nachweisbar ist. Die weiße, milchige, stark opalisierende Lsg. ist sehr stabil und wird durch Elektrolyte, auch durch CO_2 der Luft, gefällt. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 488; *C.-B.* **1908** I, 607). — Durch Uranylnitrat peptonisiertes Zirkoniumhydroxyd ist eine gelbliche, milchige, stark opalisierende, sehr stabile Lösung. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 640; *C.-B.* **1908** I, 797).

C. *Verbindungen des Zirkoniumdioxyds.* — ZrO_2 bildet Verbb. mit Basen und mit Säuren. Über erstere s. Zr und die betr. Metalle. Letztere sind in Lsg. eingehend studiert von MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 252), RUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 87; **43**, (1905) 85, 282; **46**, (1905) 456), RUER u.

Levin (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 449), Hauser (*Ber.* **37**, (1904) 2024; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 185), Rosenheim u. Frank (*Ber.* **38**, (1905) 812), van Bemmelen (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 125).

Die in W. l. *Salze* röten Lackmus und schmecken zusammenziehend sauer. Sie färben Curcumapapier, besonders nach Zusatz von Säuren, rötlich-orange, deutlich erst nach dem Trocknen des Papiers. Brush (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 415). Kaliumzirkoniumfluorid rötet sehr wenig und nur am Rande deutlich, wo das Papier zugleich mit der sauren Fl. und mit Luft in Berührung ist. Kraut. Sie verlieren beim Glühen ihre Säure, falls diese flüchtig oder zersetzbar ist, auch $Zr(SO_4)_2$ verliert SO_3 völlig. — Die Zirkoniumsalze zeigen kein Absorptionsspektrum. Das von Soret (*Arch. phys. nat.* [3] **4**, 261; *J. B.* **1880**, 214) gefundene rührt von fremden Salzen her. Linnemann (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, 1030; *C.-B.* **1885**, 666, 907). — In den Chlorid- und Nitratlösungen tritt das Zr als Kation auf, Ruer, in der Lsg. des neutralen Sulfats sowie in den durch Auflösung von Hydroxyd in wss. Sulfat entstandenen Lsgg. befindet es sich im komplexen Anion (s. Sulfate, Zirkoniumschwefelsäuren, S. 26). Chlorid- und Nitratlösungen, die mit Alkalisulfat versetzt sind, verhalten sich wie Sulfatlösungen; Ruer; Rosenheim u. Frank. — Chlorid- und Nitratlösung, die NaCl oder $NaNO_3$ konzentriert enthalten, scheinen komplexe Na- und Zr-haltige Kationen zu bilden. Begründung dieser Auffassung der Lsgg. durch Interpretation der Rkk. und Überführungsbestimmungen bei Ruer. Durch langes Stehen oder kurzes Kochen tritt Hydrolyse in den Chlorid- usw. Lsgg. ein, durch die eine wesentliche Modifizierung der Rkk. herbeigeführt wird. S. unten.

Bei den folgenden, meist älteren Angaben ist oft nicht zu erkennen, auf welche Lsgg. sie sich beziehen. — Einige Zirkoniumsalze können durch Kochen oder Stehen gefällt werden. Vgl. $Zr(SO_4)_2$ und Darst. des ZrO_2, S. 13. — Aus den wss. Lsgg. fällen KOH, NaOH, KSH und NaSH alkalihaltiges Zirkoniumhydroxyd, unl. im Überschuß des Fällungsmittels. NH_3 fällt aus Zirkoniumoxychlorid basisches Salz, welches erst bei längerem Waschen zu Hydroxyd wird. Hermann. Aus $Zr(SO_4)_2$ fällt überschüssiges NH_3 schwefelsäurefreies Zirkoniumhydroxyd. Berzelius. NH_4Fl-haltige Lsgg. werden durch NH_3 nur teilweise gefällt. Demarcay (*Compt. rend.* **100**, 740; *C.-B.* **1885**, 283). $(NH_4)HS$ wirkt wie NH_3; diese Fällungen werden nicht durch Gegenwart von NH_4Cl verhindert. Berzelius. — Die Ndd. halten Alkali sehr fest gebunden. Erst durch sehr langes Auswaschen wird dasselbe vollständig entfernt. Bailey (*Chem. N.* **60**, (1889) 6); Venable u. Clarke (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 434). — Viele organische Basen fällen Zirkoniumhydroxyd. Vincent (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 194; [2] **33**, (1880) 156; *C.-B.* **1877**, 262; **1880**, 278); Jefferson (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 540; *C.-B.* **1902** II, 478); Hartwell (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1128; *C.-B.* **1904** I, 53). — Durch H_2O_2 werden Zirkoniumsalze unter bestimmten Bedingungen quantitativ gefällt (s. Zirkoniumsuperoxyde). — Natriumazid fällt aus $Zr(SO_4)_2$ bereits in der Kälte Zr völlig als Hydroxyd. Curtius u. Darapsky (*J. prakt. Chem.* **169**, (1900) 412). — SO_2 erzeugt in Lsg. von $ZrCl_4$, auch wenn sie sauer ist, schon in der Kälte einen dichten Nd., schwefelsaure Lsg. wird auch bei Ggw. von viel NH_4Cl nicht gefällt. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 475; *J. B.* **1894**, 2484). Konz. wss. K_2SO_4 fällt nach einiger Zeit, auch bei Überschuß von Säure, weißes kalihaltiges basisches Zirkoniumsulfat (s. Kaliumzirkoniumsulfat), das sich, wenn die Fällung in der Kälte geschah, in viel HCl auflöst, bei heißer Fällung kaum l. ist. Berzelius. Eine auf 100° erhitzte Oxychloridlösung gibt mit $(NH_4)_2SO_4$ und Na_2SO_4 dichte Ndd., l. im Überschuß.

Schwefelsäure fällt gleichfalls. Der Nd. ist nur allmählich in großem Überschusse löslich. Die Ndd. sind basische Sulfate, die beim Auswaschen H_2SO_4 verlieren. RUER. Ältere Angaben: ROSE; BERZELIUS. — Die Zirkoniumsalze werden durch Kochen mit Natriumthiosulfat gefällt. BAHR; HERMANN; MATS WEIBULL (*Acta Univ. Lund.* [II] **18**, (1881/82) V, 60).

Wss. K_2CO_3 bewirkt in neutralen Lsgg. der Salze des Zr zu Anfang keine Veränderung, entwickelt bei stärkerem Zusatz CO_2 und erzeugt ein lösliches basisches Salz. Hierauf trübt sich die Fl. durch Ausscheidung von basischem Zirkoniumkarbonat, in welcher Form, bei genügend K_2CO_3, Zr völlig gefällt wird. Mehr K_2CO_3 löst den Nd., und zwar vollständig, wenn noch einmal soviel K_2CO_3 verbraucht ist, als zum Fällen des Zirkoniumsalzes erforderlich war. Hierbei ist es gleichgültig, ob man normales oder saures Karbonat des K, Na oder NH_4 anwendet. Enthält aber das ZrO_2 auch nur einige Prozente Al_2O_3, TiO_2 oder andere Verunreinigungen, so löst es sich nur wenig in überschüssigem Alkalikarbonat. HERMANN. Tropft man ein wss. Zirkoniumsalz in überschüssiges Alkalikarbonat, so erfolgt die Lsg. augenblicklich, $KHCO_3$ löst reichlicher als K_2CO_3; erstere Lsg. läßt beim Vermischen mit NH_3 oder beim Kochen einen Teil des ZrO_2 fallen, der Rest wird durch Kochen mit NH_4Cl gefällt. Überschüssiges Ammoniumkarbonat, zu dem man unter Schütteln kleine Mengen Zirkoniumsalz hinzufügt, löst den entstehenden Nd.; fällt jedoch hierbei etwas ZrO_2 nieder, so löst er sich erst im Laufe einiger Stunden. Beim Kochen der Lsg. fällt ZrO_2, noch bevor $(NH_4)_2CO_3$ gänzlich entwichen ist, vollständig als Hydroxyd, frei von CO_2, nieder, und zwar aus der Lsg. in NH_4HCO_3 als weißes Pulver, aus der in $(NH_4)_2CO_3$ in durchscheinenden gallertartigen Klumpen. BERZELIUS. MANDL. — $CaCO_3$ fällt aus den l. Salzen Zirkoniumkarbonat. FUCHS. $BaCO_3$ fällt nicht vollständig, weder bei gewöhnlicher Temp. noch selbst beim Kochen. H. ROSE. — Phosphorsäure und Natriumphosphat fällen weißes Zirkoniumphosphat.

Chromsäure und Chromate erzeugen einen flockigen orangegelben Nd., in Säuren kaum löslich. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 687; *C.-B.* **1898** I, 657). — KCN fällt Zirkoniumhydroxyd, HCN fällt Zirkoniumsulfat- nicht Zirkoniumoxychlorid-Lsgg. H. Rose. $K_4Fe(CN)_6$ fällt bei Abwesenheit freier Säure gelblichweiß, Rose, SJÖGREN, HORNBERGER; es fällt nicht, BERZELIUS; es fällt die salzsaure, nicht die schwefelsaure Lösung. HERMANN. $K_3Fe(CN)_6$ fällt die Lsg. von $Zr(SO_4)_2$, nicht von $ZrOCl_2$. H. ROSE. S. a. LECOCQ DE BOISBAUDRAN (*Compt rend.* **94**, 1625; *J. B.* **1882**, 1296).

Aus der Lsg. von $ZrOCl_2$ fällt Oxalsäure einen weißen, schleimigen, beim Umrühren anfangs wieder verschwindenden, dann bleibenden Nd. von wasserhaltigem Zirkoniumoxalat, von dem ein Teil in der frei werdenden HCl gelöst bleibt. Bei mehr Oxalsäure löst sich der Nd., besonders leicht beim Erwärmen, zur klaren Fl.; er löst sich leicht in Ammoniumoxalat, welche Lsg. durch NH_3 völlig wieder gefällt wird. BERLIN (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 145). Die Lsg. des Nd. in Oxalsäure trübt sich nach längerer Zeit. Zusatz von HCl oder HNO_3 zur Chlorid- (bzw. Nitrat-)Lsg. erschwert oder verhindert die Fällung durch Oxalsäure; H_2SO_4 in viel stärkerem Maße. Ebenso wirkt Zusatz von neutralen Sulfaten. $NaNO_3$ und NaCl verhindern die Fällung nur, wenn sie ganz konzentriert anwesend sind. Werden aufgekochte Chlorid- (und Nitrat-)Lsgg. oder solche, die längere, Zeit gestanden haben, mit Oxalsäure bis zur Lsg. des Nd. versetzt, so scheidet sich das Oxalat aus der Oxalsäure schon nach ganz kurzer Zeit wieder aus. Sulfate verhindern die Fällung gekochter Lsgg. durch Oxalsäure nur, wenn sie ganz konz. zugesetzt werden. — In kalt bereitetem wss. $Zr(SO_4)_2$ gibt Oxalsäure, in richtiger Menge zugesetzt, eine Fällung, l. im Überschuß; diese tritt jedoch nicht sofort, sondern erst nach mehreren

Minuten auf; war jedoch die Lsg. aufgekocht, erst nach Stunden oder Tagen. Im allgemeinen wird daher Oxalsäure in Sulfatlösungen keinen Nd. erzeugen. RUER. — Alle diese Rkk. gibt $(NH_4)_2C_2O_4$ in ähnlicher Weise. Die Lsg. des Zirkoniumoxalats in Ammoniumoxalat bleibt auch beim Stehen klar, wenn sie in konz. $(NH_4)_2CO_3$ gegossen wird; ist noch TiO_2 zugegen, so bleibt ein Teil des ZrO_2 bei dem TiO_2 unl. zurück. HERMANN.

Alkalitartrate fällen weißes Zirkoniumtartrat, das sich in KOH, BERZELIUS, auch in überschüssiger Weinsäure und in Natriumtartrat, HORNBERGER, in Natriumacetat, HABER, löst; auch verhindert die Ggw. der Weinsäure die Fällung des Zr durch Alkalien. BERZELIUS. — Bernsteinsäure und benzoesaure Alkalien fällen aus den Zr-Lsgg. weiße Salze; Gerbsäure fällt Zirkoniumoxychlorid nicht und $Zr(SO_4)_2$ erst nach einiger Zeit gelblichbraun. H. ROSE. — Citronensäure und Alkalicitronate fällen die Zirkoniumsalze auch beim Erhitzen nicht. BERZELIUS. Citronensäure fällt, ebenso Apfelsäure, Natriumacetat und Natriumformiat. HABER. Ammoniumcitrat fällt ein Doppelsalz. HARRIS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 871; *C.-B.* **1899** I, 408). — Die Lsg. von $ZrCl_4$ gibt mit den Salzen vieler organischen Säuren Fällungen. Keine Fällung entsteht mit brenztraubensaurem Kalium. Fällungen, löslich im Überschuß des organischen Salzes, geben die Kaliumsalze der Glykolsäure, Äthylidenmilchsäure, Glycerinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure, Apfelsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, Maleinsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Resorcylsäure, Gallussäure, o-Phtalsäure, Mandelsäure, Benzolmalonsäure, Chinolinsäure. Bleibende Fällungen: die Kaliumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Mono-, Di-, Trichloressigsäure, Acetessigsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Tricarballylsäure, Akonitsäure, Benzoesäure, m- und p-Oxybenzoesäure, Trimesinsäure, Benzoylameisensäure. Zahlreiche dieser Verbb. sind hochkomplexer Natur. MANDL. $ZrCl_4$ bewirkt Drehungsbeeinflussung in Lsgg. der Chinasäure, Apfelsäure und Weinsäure. RIMBACH u. SCHNEIDER (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 477). — Wird eine Lsg. von $Zr(NO_3)_4$ in Ggw. eines organischen hydroxylhaltigen Körpers mit KOH gefällt, so löst sich in manchen Fällen der Nd. bei weiterem Zusatz von KOH wieder auf zu komplexen Verbb. Wirksam sind: Äthylenglycoll, Glycerin, Mannit, Brenzcatechin, Pyrogallol. Unwirksam: Alkohol, Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin und Alizarin. MANDL. Nach MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **52**, 316; *C.-B.* **1907** I, 698) sind viele Fällungen Adsorptionsverbindungen von Zirkoniumhydroxyd. S. dazu jedoch Bemerkungen von ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **40**, 809; *C.-B.* **1907** I, 1020).

III. Zirkoniumsuperoxyde. Nur in der Form von Hydraten bekannt. — Ältere Literatur: WELLER (*Ber.* **15**, 2592; *J. B.* **1882**, 1292); PICCINI (*Gazz. chim. ital.* **17**, 479; *J. B.* **1887**, 551).

a) Zr_2O_5,nH_2O(?). — Durch Versetzen einer sauren Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ mit überschüssigem 30%igem H_2O_2. Bei Anwendung von verd. H_2O_2 entsteht die Fällung erst nach einiger Zeit. — Weißer dicker Nd., in verd. Mineralsäuren und Essigsäure erst nach langem Erhitzen löslich. BAILEY (*Chem. N.* **53**, 55, 287; *C.-B.* **1886**, 172, 451). [Vielleicht ein Zersetzungsprodukt von b). JAC.]

b) ZrO_3,nH_2O. — 1. Durch Fällung einer Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ mit NH_3 und H_2O_2. CLÈVE (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 453; *C.-B.* **1885**, 198); BAILEY (*Chem. N.* **60**, 17; *C.-B.* **1889** II, 311); PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, 378; **31**, 359; *C.-B.* **1901** I, 86; **1902** II, 335). — 2. Durch Fällung einer mäßig konz. schwach sauren Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ durch H_2O_2. BAILEY. Bei Anwendung von verd. H_2O_2 oder in einer 30% freie H_2SO_4 enthaltenden Lsg. entsteht der Nd. erst nach längerer Zeit. GEISOW u. HORKHEIMER (*Z. anorg. Chem.* **32**, 372; *C.-B.* **1902** II, 1343). — 3. Aus alkalisch-weinsaurer Lsg. durch H_2O_2. WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **33**, 83; *C.-B.* **1903** I, 8); HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **45**, 190; *C.-B.* **1905** II, 101). — 4. Durch Einw. von H_2O_2 auf ZrO_2,H_2O. — 5. Durch Einw. von wss. NaClO auf wss. $Zr(NO_3)_4$ bei 8° bis 10°. — 6. Durch Elektrolyse einer alkal. Lsg. von NaCl, in der ZrO_2,H_2O suspendiert ist. PISSARJEWSKY. — Gelatinöser Nd. Zersetzt sich beim Stehen, auch an kohlensäurefreier Luft, über H_2SO_4 und über Natronkalk. CLÈVE. BAILEY. PISSARJEWSKY.

— Entwickelt mit verd. H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd, mit konz. H_2SO_4 ozonhaltigen O. — Bildungswärme aus ZrO_2,H_2O (1 Mol.) und O = —21.786 Kal., aus ZrO_2,H_2O (1 Mol.) und H_2O_2 (1 Mol.) = +1.314 Kal. PISSARJEWSKY. — Bildet lösliche Verbb. mit Alkalien (s. Natriumperzirkonat etc.). PISSARJEWSKY. GEISOW u. HORKHEIMER.

Wasserfrei	Berechnet von PISSARJEWSKY	CLÈVE Umgerechnet (Mittel)	BAILEY Umgerechnet (Mittel)	PISSARJEWSKY
ZrO_2	88.48	88.40	88.52	88.48
O (aktiv)	11.51			11.2
ZrO_3	99.99			99.68

ZIRKONIUM UND STICKSTOFF.

A. *Zirkoniumnitride.* — Durch Fällung mit Aziden wird kein Nitrid erhalten. CURTIUS u. DARAPSKY (*J. prakt. Chem.* **169**, (1900) 412).

a) *Verbindungen unbestimmter Zusammensetzung.* — 1. Zr verbindet sich leicht mit elementarem Stickstoff. MATIGNON (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 1062; *C.-B.* **1901** I, 86). — 2. Zirkoniumcarbid wird durch N bei voller Rotglut in Nitrid verwandelt. WEDEKIND (*Chem. Ztg.* **31**, 654; *C.-B.* **1907** II, 667). — 3. Wird amorphes Zr in einem Kalktiegel bei Platinschmelzhitze mit Al zusammengeschmolzen, so erhält man eine graue M. mit Aluminiumkugeln, aus der HCl eisenschwarze Blätter und glänzende Würfel aussondert. Die Würfel werden von Säuren, Königswasser und Alkalilaugen kaum angegriffen. Längere Berührung mit W. scheint sie, ähnlich wie Siliciumnitrid, zu zersetzen. — 4. Amorphes Zr, das man in NH_3 zum starken Glühen erhitzt, verwandelt sich bei Dunkelrotglut unter lebhafter Lichterscheinung in ein dunkelgraues amorphes Pulver, das bei Dunkelrotglut an der Luft sich entzündet und zu ZrO_2 verbrennt. — 5. Durch Erhitzen von $ZrCl_4$ in NH_3 (bei nicht völliger Abwesenheit von W.) entweichen HCl und NH_4Cl, und es wird ein stickstoffhaltiger Rückstand erhalten, wohl mit viel ZrO_2 gemischt. — 6. In einem Strome von CN verwandelt sich amorphes Zr bei Hellrotglut unter Erglimmen in ein schwarzes bis braunes stickstoffhaltiges Pulver, vielleicht Zirkoniumnitridcyanid. Es löst sich nicht in HCl, sehr wenig in Königswasser und H_2SO_4. Es entzündet sich bei starkem Erhitzen an der Luft. — Alle Prodd (3) bis (6) entwickeln mit schmelzendem KOH Ammoniak. MALLET (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **28**, (1855) 346; *Ann.* **113**, (1860) 362; *J. B.* **1859**, 145).

b) Zr_2N_3. — 1. Wird durch allmähliches Erhitzen von $ZrCl_4$ in trockenem NH_3 zur Rotglut als amorphes dunkelgraues Pulver erhalten. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 843; *C.-B.* **1899** I, 15). — 2. Ein inniges Gemenge von ZrO_2 und Mg (40% Überschuß) wird in einem Nickeltiegel, der durch einen fest aufliegenden Deckel verschlossen ist, bis zum Glühen der unteren Partie erhitzt. Nach Beendigung der heftigen Rk. wird das erkaltete Gemisch durch NH_4Cl und HCl von Mg und MgO befreit, wobei ein kleiner Teil des Nitrids (oder Metalls?) kolloidal gelöst wird. — Mkr. bronzefarbige Kristalle mit schwach grünlichem Oberflächenschimmer. Das gepreßte Pulver leitet den elektrischen Strom nicht. Verglimmt schon bei gelindem Erhitzen an der Luft zu ZrO_2. Sehr beständig gegen Säuren (ausgenommen HFl) und Alkalilaugen. Geschmolzenes KOH entbindet NH_3; Cl und Br reagieren unter Feuererscheinung. — Die M. enthält noch unangegriffenes ZrO_2, das sich anscheinend durch Abschlämmen mit $CHBr_3$ entfernen läßt. WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 385).

	Berechnet von MATTHEWS	MATTHEWS		WEDEKIND
Zr	81.18	81.27	81.05	81.35
N	18.82	19.23	19.42	
Zr_2N_3	100.00	100.50	100.47	

c) Zr_3N_8. — Durch allmähliches Erhitzen von $ZrCl_4,8NH_3$ in N. — Perlgraues Pulver. Verbrennt an der Luft zu ZrO_2. MATTHEWS.

		Matthews	
Zr	70.82	71.10	71.04
N	29.18	28.47	28.36
Zr_3N_8	100.00	99.57	99.40

B. *Zirkoniumamid* (?). — Das durch Einw. von NH_3 auf ZrJ_4 entstehende Prod. dürfte nach Stähler u Denk (*Ber.* **38**, 2616; *C.-B.* **1905** II, 605) als ein Gemenge von Amid $Zr(NH_2)_4$ und NH_4J anzusehen sein, aus dem sich letzteres durch Behandlung mit fl. NH_3 weitgehend entfernen läßt.

C. *Zirkoniumnitrate.* a) *Basische.* α) *Allgemeines.* — Die Lsg. des Zirkoniumhydroxyds in HNO_3 hinterläßt beim Abdampfen ein gelbes Gummi, das in der Hitze seine Säure verliert. Wurde nicht über 100° erhitzt, so löst sich der Rückstand wieder völlig in W., auch vermag die Lsg. noch viel Hydroxyd aufzunehmen oder kann mit viel Alkali versetzt werden, bevor ein bleibender Nd. entsteht. Berzelius.

β) $2ZrO_2,N_2O_5$. β[1]) *Mit 1 Mol. H_2O. Bzw.* $ZrO(NO_3)OH$. — Durch Abdampfen von ε) bei 100° entsteht eine glasige M. Gef. 66.37% ZrO_2, 27.67 N_2O_5. Mats Weibull (*Acta Univ. Lund.* [II] **18**, (1881/82) V, 57).

β[2]) *Mit 5 Mol. H_2O. Bzw.* $Zr_2O_3(NO_3)_2,5H_2O$. — Aus einer alkoh. Lsg. von ε) durch Fällung mit Ae. als weißes ll. Pulver. Die Zus. ist analog der des Chlorids von Endemann (s. dieses). Rosenheim u. Frank (*Ber.* **40**, 803; *C.-B.* **1907** I, 1020).

	Berechnet	Rosenheim u. Frank Gefunden (Mittel)
Zr	40.90	40.45
N	6.32	6.69

γ) $3ZrO_2,2N_2O_5$ (?). — Bleibt bei wiederholtem Abdampfen und Wiederlösen von b) als Gallerte, die zum rissigen Gummi mit 64.59% ZrO_2 austrocknet (ber. 62.89). Hermann.

δ) ZrO_2,N_2O_5 (?). — Aus b) durch Trocknen bei 100°, wobei HNO_3 entweicht. Schwammige Salzmasse, ll. in W. und A. Enthält 52.45% ZrO_2 (ber. 53.04). Hermann. Dieselbe Zus. hat der beim Kochen des wss. neutralen Salzes entstehende schleimige Nd., der bei 100° 48.66% ZrO_2 (ber. für ZrO_2,N_2O_5,H_2O : 49.19) enthält. Paykull.

ε) $ZrO_2,N_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $ZrO(NO_3)_2,2H_2O$. — Scheidet sich aus einer Lsg. von $Zr(OH)_4$ in HNO_3 beim Abdunsten bei 75° als weißes Pulver ab. Mats Weibull. — Aus einer sauren Lsg. von $Zr(NO_3)_4$ über H_2SO_4 kristallinisch. Rosenheim u. Frank.

	Berechnet	Mats Weibull Gefunden (Mittel)
ZrO_2	45.76	46.80
N_2O_5	40.69	38.32

	Berechnet	Rosenheim u. Frank Gefunden (Mittel)
Zr	33.98	33 38
NO_3	46.51	46.85

b) *Normales.* $Zr(NO_3)_4,5H_2O$. — Durch Abdampfen stark salpetersaurer Lsgg. bei 100° ist selbst bei starkem Zusatz von KNO_3 kein neutrales Salz oder Doppelsalz zu erhalten. Mandl (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 252). Nach Müller (*Z. anorg. Chem.* **52**, 316; *C.-B.* **1907** I, 698) haben die Zirkoniumnitrate keine konstante Zus., sondern sind Gemenge von $Zr(NO_3)_4$ und durch Hydrolyse entstandenem Hydroxyd, das beim Auflösen der Substanz in W. kolloidal in Lsg. geht. Zu seinen Ausführungen s. jedoch die Bemerkungen von Rosenheim u. Frank. — Entsteht durch Verdunsten der sauren Lsg. an der Luft, Hermann, neben H_2SO_4, Paykull, im luftverdünnten Raum über KOH, Mats Weibull, in der Luftleere über P_2O_5 und KOH bei 15°. Rosenheim u. Frank (*Ber.* **40**, 803; *C.-B.* **1907** I, 1020). — Zerfließliche Kristalle, nach Hermann wasserfrei. Nach Mats Weibull Kristallblättchen von unregelmäßiger Form, sll. in W., ziemlich l. in A. Große wasserklare Prismen. Rosenheim u. Frank. — Magnetisierungszahl [welchen Salzes? Jacoby]: St. Meyer (*Monatsh.* **20**, (1899) 793; *C.-B.* **1900** I, 93). — Raucht stark an der Luft und geht unter Abgabe der Hälfte der HNO_3 in a, ε) über. Mats Weibull. — Über Dialyse der Lsgg. vgl. Biltz (*Ber.* **35**, (1902) 4431; *C.-B.* **1903** I, 313).

	Berechnet von Kraut		Paykull		Mats Weibull	Rosenheim u. Frank Berechnet		Rosenheim u. Frank Gefunden (Mittel)
ZrO_2	122	28.51	28.52	27.34	28.96	Zr	21.13	21.01
$2N_2O_5$	216	50.47	49.06		48.50	NO_3	57.88	57.88
$5H_2O$	90	21.02						
$Zr(NO_3)_4,5H_2O$	428	100.00						

Doppelsalze konnten Rosenheim u. Frank nicht erhalten.

ZIRKONIUM UND SCHWEFEL.

I. Zirkoniumsulfid. — 1. Erhitzt man Zr im luftleeren Raume mit Schwefelpulver, so erfolgt die Vereinigung ohne Feuererscheinung, beim Erhitzen in H zeigt sich ein schwacher Feuerschein. Berzelius. — 2. Wird unrein und sauerstoffhaltig durch Sublimieren von $ZrCl_4$ in H_2S erhalten. Paykull. — 3. Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Schwefeldampf auf Zirkoniumkarbid bei dunkler Rotglut. Moissan u. Lengfeld (*Compt. rend.* **122**, 651; *C.-B.* **1896** I, 887). — Dunkel-zimtbraunes Pulver, das unter dem Polierstahl keinen Glanz annimmt und die Elektrizität nicht leitet. Berzelius. Luftbeständig, verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2. Paykull. Schmelzendes KOH bildet ZrO_2 und Kaliumsulfid; HFl löst leicht unter Entw. von H_2S; kochendes Königswasser löst langsam; HNO_3, HCl, H_2SO_4 und wss. KOH wirken nicht. Berzelius. Königswasser und HNO_3 oxydieren leicht unter Abscheidung von etwas HNO_3; trocknes Cl erzeugt erst beim Erhitzen $ZrCl_4$ und Schwefelchlorid. Paykull.

II. Zirkoniumoxysulfid. ZrOS. — Über Versuche, dasselbe durch Glühen von ZrO_2 in CS_2-Dampf zu erhalten, s. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1832) 326). — Durch Glühen von $Zr(SO_4)_2$, das auf 380° bis 400° erhitzt ist, in einem lebhaften Strom von H_2S bei mäßiger Rotglut. — Hellgelbes Pulver. D. 4.87. — Sehr zersetzlich und an der Luft leicht selbstentzündlich. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 74).

	Berechnet	Hauser Gefunden (Mittel)
Zr	65.21	65.25
S	23.01	22.90

III. Zirkoniumsulfite. A. *Basische.* — 1. Aus Zirkoniumsalzen fällt $(NH_4)_2SO_3$ basisches Zirkoniumsulfit, das sich in überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ wieder löst. Die Lsg. wird durch Alkalien nicht gefällt; sie scheidet beim Kochen Zirkoniumhydroxyd ab. Hermann. — 2. Bildet sich, wenn man SO_2 in eine ganz schwach ammoniakalische verdünnte Lsg. von $ZrCl_4$ einleitet oder die Lsg. von b) kocht oder (neben b)), wenn man Zirkoniumhydroxyd mit SO_2 behandelt. Bei langem Stehen aus verdünnter Lsg. von $Zr(OH_4)$ in wss. SO_2 und beim Vermischen schwach saurer Lsg. von $ZrCl_4$ mit Na_2SO_3. Venable u. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 448; *C.-B.* **1895** II, 15). — 3. Beim Einleiten von SO_2 in eine schwach saure Lsg. von $ZrCl_4$ (nicht $Zr(SO_4)_2$). Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 475; *C.-B.* **1894** II, 299). — Weißes, in W. unl. Pulver; etwas l. in wss. SO_2; fällt beim Kochen aus der Lsg. Berthier. — Ndd. von wechselnder Zus. (auf 1 Mol. SO_2 2 bis 4 At. Zr). Venable u. Baskerville.

B. *Normales.* $Zr(SO_3)_2,7H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von ZrO_2,H_2O in überschüssigem SO_2 nach dem Abfiltrieren entstandener basischer Salze über konz. H_2SO_4 abrauchen. — Harte, weiße, warzenförmige Kristalle. Venable u. Baskerville.

Wasserfrei	Berechnet	Venable u. Baskerville Gefunden
Zr	36.25	36.43
SO_2	51.20	51.42

IV. Zirkoniumsulfate. — Über Hermanns *sechsbasisches* Salz s. Kaliumzirkoniumsulfat.

A. *Basische.* a) *Unlösliche Salze.* α) $3ZrO_2,2SO_3$. — Man fällt die Lsg. des Salzes b) durch A. und wäscht den Nd. zuerst mit A., dann noch mit W. aus; oder man verdünnt die Lsg. der Verb. δ) mit viel Wasser. Berzelius. Paykull fällt

die nach dem Auskristallisieren von β) bleibende Mutterlauge mit viel W. und kocht den feinkörnigen Nd. mit W. aus. — Weiße Flocken, unl. in W., l. in HCl. — Gef. auf 100 T. ZrO_2 43.95 SO_3 (44.83 SO_3, PAYKULL); ber. 43.72. BERZELIUS.

β) $4ZrO_2,3SO_3,14H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von 1 T. entwässertem $Zr(SO_4)_2$ in 15 T. W. bei etwa 40° stehen. Wasserzusatz verstärkt, Temperaturerhöhung vermindert die Abscheidung. Oberhalb 64° tritt sie überhaupt nicht mehr ein. Eine Lsg., die eine Zeitlang auf hohe Temp. erhitzt war, hat, je nachdem ob sie konzentriert oder verdünnt ist, weniger oder mehr, auch gänzlich, die Fähigkeit verloren, in der Kälte die Verb. abzuscheiden. — Mkr. Nadeln mit schwacher Doppelbrechung. Löslichkeit in W. bei 39.5° < 0.009 %. Wird durch W. bei dieser Temp. nicht zersetzt. In verdünnter H_2SO_4 äußerst langsam, in 30 %iger schnell löslich. HAUSER (*Ber.* **37**, (1904) 2024; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 185).

		HAUSER
ZrO_2	50.0	49.95
SO_3	24.4	24.35
H_2O	25.6	25.8
$4ZrO_2.3SO_3,14H_2O$	100.0	100.10

γ) $7ZrO_2,6SO_3,14H_2O$ (?). — Der aus der konz. wss. Lsg. von b) durch A. gefällte Nd. (ohne Zweifel mit A., nicht aber wie α) mit W. gewaschen, KRAUT) enthält auf 100 T. ZrO_2 56.21 SO_3 (ber. 56.25), in 100 T. 54.41 ZrO_2, 30.59 SO_3 (ber. 53.83; 30.28, KRAUT), doch war A. zugegen, der erst beim Befeuchten mit W. frei wird. Wendet man dabei wenig kaltes W. an, so entsteht eine Lsg., die zur amorphen Masse eintrocknet; mehr W. bewirkt Ausscheidung eines unl. basischen Salzes. ENDEMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 219; *J. B.* **1875**, 219).

δ) ZrO_2,SO_3. — 1. Man sättigt die konz. Lsg. von b) mit $Zr(OH)_4$ und verdampft. — Rissiges Gummi, welches zur weißen Masse austrocknet, die auf 100 T. ZrO_2 65.92 SO_3 enthält (ber. 65.57). Bläht sich beim Erhitzen wie Alaun auf und verliert W., in der Weißglut auch SO_3. Löst sich in sehr wenig W.; mehr W. zersetzt in niederfallendes Salz und in gelöst bleibendes neutrales Salz. BERZELIUS. — 2. Scheidet sich aus einer Lsg. von b), die mit NH_3 bis zum Entstehen einer bleibenden Fällung gesättigt ist, ab. — Gelatinöser Körper, unl. in A., ll. in Wasser. KULKA (*Dissert., Bern* **1902**).

Die Körper α) und γ) sind nach HAUSER (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 363) Gemische, in denen das Verhältnis $ZrO_2 : SO_3$ je nach der Darst. beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist. δ) stellt nach ihm eingetrocknete Lsgg. von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd in neutralem Sulfat dar.

b) *Lösliche Salze.* α) *Verschiedene.* — Aus der Lsg. von Zirkoniumhydroxyd in b) kristallisieren nacheinander die Salze $3ZrO_2,4SO_3,15H_2O$ und $6ZrO_2,7SO_3,19H_2O$, ersteres in traubenförmigen Aggregaten, während eine unkristallisierbare Mutterlauge bleibt, aus der W. a, α) fällt. PAYKULL. Gef. 38.39 % ZrO_2, 32.55 SO_3; ber. für $3ZrO_2,4SO_3,15H_2O$ 38.29; 33.47; ferner gef. 45.02 ZrO_2, 34.19 SO_3; ber. für $6ZrO_2,7SO_3,19H_2O$ 44.80; 34.27. PAYKULL. — Durch Einw. von Wasserdampf auf b), das auf 360° bis 380° erhitzt ist, entstehen l. basische Salze. HAUSER.

β) $2ZrO_2,3SO_3$. — Leicht durch Erhitzen von γ) auf 300° im trockenen Luftstrom. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 196).

γ) $2ZrO_2,3SO_3,5H_2O$. — 50 g wasserfreies $Zr(SO_4)_2$ werden mit 60 g W. übergossen und die unter vorsichtigem Erwärmen entstandene Lsg. in einem Kolben mit engem Hals erhitzt. Das sich abscheidende Salz wird mit wenig k. W. auf der Nutsche ausgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. — Kristallinischer weißer Nd., mikroskopisch wenig verschieden von $Zr(SO_4)_2,4H_2O$. — Etwas l. in W. mit schwach saurer Rk.; verwandelt sich durch längeres Stehen

mit W. in $4ZrO_2,3SO_3,14H_2O$. Ll. in Säuren. NH_3 und Alkalien verwandeln nur unvollständig in Hydroxyd. — D.[19] 2.834. HAUSER.

		HAUSER (Mittel)
ZrO_2	42.7	42.8
SO_3	41.7	41.6
H_2O	15.6	15.7
$2ZrO_2,3SO_3,5H_2O$	100.0	100.1

Durch Auflösung von $Zr(OH)_4$ in neutraler Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ erhält man Fll., in denen offenbar *komplexe Zirkoniumschwefelsäuren* vorhanden sind. RUER u. LEVIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 449). — ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **38**, (1905) 812) stellten kristallisierte K-, Rb- und Cs-Salze einer Zirkoniumschwefelsäure vom Typus $Zr_2O_3(SO_4H)_2$ (basische Doppelsalze) dar.

B. *Normale.* $Zr(SO_4)_2$. *Wasserfrei und mit 4 Mol. H_2O.* — Man löst ZrO_2 oder $Zr(OH)_4$, in überschüssiger H_2SO_4, dampft ab und erhitzt den trockenen Rückstand $^1/_4$ Stunde nicht ganz bis zum Glühen, BERZELIUS, bis 300°, MATS WEIBULL (*Ber.* **20**, (1887) 1394), bis 442°, CLÈVE (*Priv. Mitt. an* BAYLEY; *Chem. N.* **60**, (1889) 6), 8 bis 10 Stunden auf 360° bis 380°, HAUSER. Vgl. auch VENABLE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 119). — Rhombische Kristalle, zuweilen kleine Tafeln von hexagonalem Umriß. MATS WEIBULL. — Bildungswärme aus Hydroxyd und $H_2SO_4 = +11.670$ Kal. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 378). — Durch Eindampfen der wss. Lsg. erhält man bei Abwesenheit freier Säure ein Gummi; aus der sauren Lsg. kristallisiert wasserhaltiges Salz, das durch Waschen mit wenig A. von überschüssiger Säure zu befreien ist. BERZELIUS. — Die Kristalle enthalten 4 Mol. H_2O, von denen sie 3 Mol. bei 100°, das vierte erst bei stärkerem Erhitzen verlieren. Gibt beim starken Glühen SO_3 völlig ab. PAYKULL. Beim Erhitzen bis 400° beständig. BAILEY. — Über Zers. durch Wasserdampf siehe unter a). — Das wasserfreie Salz löst sich sehr langsam, aber vollständig in k., schnell in h. W.; A. fällt aus der Lsg. ein Gemenge von a,α) und b), das bei längerem Waschen mit A. (und W.? vgl. oben) völlig in a,α) verwandelt wird. BERZELIUS. Die Auflösung verläuft ohne Wärmetönung; die auftretende Erwärmung fällt auf Rechnung der Hydratation. 100 T. Lsg. enthalten bei 39.5° 59.3 T. $Zr(SO_4)_2,4H_2O$. Aus der Lsg. scheidet sich beim Verdünnen a,β) aus. HAUSER. — Über die Löslichkeit von $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ vgl. a. KULKA. — Die mäßig verdünnte wss. Lsg. verändert sich (auch nach Zusatz freier H_2SO_4) nicht beim Kochen; die sehr stark verdünnte wird schon bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Kochen opalisierend und scheidet, in der Kälte erst nach sehr langer Zeit, Zr völlig als ZrO_2,H_2O aus. Die in dieser Weise trübe gewordenen Lsgg. werden bei starkem Einengen wieder völlig klar. H. ROSE (*Pogg.* **83**, 143; *J. B.* **1851**, 302). Vgl. dagegen HAUSER. — Die wss. Lsg. hydrolysiert stark, reagiert sauer. Spez. Leitvermögen einer etwa $1^3/_4$%igen Lsg. bei 18°: nach der Auflösung 3105; nach 20 Stunden 3186; nach dem Aufkochen $3418 \times 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$. RUER u. LEVIN. Die Lsg. zeigt abnormes Verhalten gegenüber Reagentien (wie Oxalsäure, Oxalate, H_2O_2). RUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 87; **43**, (1905) 282); HAUSER; RUER u. LEVIN; VAN BEMMELEN (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 125). — Zr befindet sich nach Überführungsversuchen im komplexen Anion. Konstitution des Salzes in Lsg. und vermutlich auch im festen Zustande $ZrOSO_4.H_2SO_4,3H_2O$. RUER. In Lsg. nehmen ROSENHEIM u. FRANK das Bestehen eines Gleichgewichts an: $2ZrO(SO_4H)_2 + H_2O \rightleftarrows Zr_2O_3(SO_4H)_2 + 2H_2SO_4$. Über die Salze der Zirkoniumschwefelsäure (Doppelsalze) s. ROSENHEIM u. FRANK. — Verb. b) löst sich in w. H_2SO_4 und scheidet sich beim Erkalten langsam wieder aus. ROSE. — Nach HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 196) nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Konzentration der H_2SO_4 schnell ab, steigt dann merklich wieder an (B. von saurem Sulfat, s. u.),

um schließlich auf einen sehr kleinen Betrag herunterzugehen. In H_2SO_4 von 45% bis 55% SO_3 so gut wie unlöslich.

Wasserfrei	Berechnet von KRAUT		BERZELIUS	HERMANN	BAILEY (Mittel)
ZrO_2	122	43.26	43.08	42.63	43.36
$2SO_3$	160	56.74	56.92	57.37	
$Zr(SO_4)_2$	282	100.00			

Kristalle	Berechnet von KRAUT		PAYKULL	MATS WEIBULL (Mittel)	KULKA (Mittel)
ZrO_2	122	34.36	34.19	33.99	34.61
$2SO_3$	160	45.27	45.10	44.42	45.22
$4H_2O$	72	20.37		21.92	
$Zr(SO_4)_2,4H_2O$		100.00		100.33	

NYLANDER (*Bidrag till Känned. om Zirkonjord,* Lund **1864**, 21) analysierte ein wasserreicheres Salz, nach dem Waschen mit A., Pressen und kurzem Trocknen neben H_2SO_4 33.18% ZrO_2, 42.73 SO_3, 24.09 H_2O (Verlust) enthaltend, nach ihm $Zr(SO_4)_2,5H_2O$ (ber. 32.79; 43.00; 24.21). — Seine Analysen der durch Abdampfen erhaltenen Sulfate gaben sehr wechselnde Resultate.

C. *Saure.* $Zr(SO_4)_2,H_2SO_4$. a) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Entsteht durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf b). Die Kristalle von b) zerfallen dabei zu einem fest zusammenbackenden Pulver. Es wird mit konz. HNO_3 gewaschen und über geglühtem CaO und H_2SO_4 getrocknet. — Sehr hygroskopisch. D. etwa 2.05. Bildet den stabilen Bodenkörper von ZrO_2 gegen konz. H_2SO_4. HAUSER.

		HAUSER	
ZrO_2	30.7	30.0	
SO_3	60.24*	60.4	61.1
H_2O	9.06		
$Zr(SO_4)_2,H_2SO_4,H_2O$	100.00	[* im Original 62.4. JAC.]	

b) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Man versetzt die Lsg. von 20 g $Zr(SO_4)_2$ in 25 ccm W. sofort mit 100 ccm H_2SO_4, D. 1.84, und läßt die Mischung 14 Tage bei gewöhnlicher Temp. ruhig und gegen Feuchtigkeit geschützt stehen. Nach Abgießen der H_2SO_4 werden die Kristalle mehrmals mit wasserfreier HNO_3 dekantiert und auf Tontellern über frischgeglühtem CaO und konz. H_2SO_4 getrocknet. — Schön ausgebildete Prismen, die gewöhnlich zu Bündeln vereinigt sind. D.[19]: 2.020. Sehr hygroskopisch; geht an der Luft schnell in feste Krusten von $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ über. Wird durch konz. HNO_3 nur sehr langsam zersetzt. Der Umwandlungspunkt $Zr(SO_4)_2.4H_2O \rightarrow Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.3H_2O$ liegt für 39.5° bei 61.4% SO_3. Das Salz bildet den Bodenkörper für Lsgg. von mindestens etwa 62% SO_3. HAUSER.

		HAUSER (Mittel)
ZrO_2	28.2	27.9
SO_3	55.24	55.2
H_2O	16.56	
$Zr(SO_4)_2,H_2SO_4,3H_2O$	100.00	

V. Andere Verbindungen. A. *Zirkoniumthiosulfat (?).* — Entsteht nach MATS WEIBULL durch Fällung von Zirkoniumlösungen in der Kälte, gemischt mit Zersetzungsprodukten. In der Hitze entsteht nur basisches Sulfit.

B. *Ammoniumzirkoniumsulfat.* — Scheidet sich zuweilen aus der Mischung der konz. Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$ und $Zr(SO_4)_2$ ab. Löst sich in kaltem und heißem W. und in Säuren. BERZELIUS. — Über eine noch nicht näher untersuchte Verb. vom Typus $Zr(SO_4.NH_4)_4$ s. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **38**, (1905) 812).

ZIRKONIUM UND SELEN.

A. *Zirkoniumselenite.* — Nach BERZELIUS weißes Pulver, welches sich in wss. SeO_2 löst und beim Glühen seine Säure verliert. — a) *Basisches.* $4ZrO_2,3SeO_2,18H_2O$. — Man fällt wss. Zirkoniumoxychlorid mit Na_2SeO_3, NILSON, oder $Zr(SO_4)_2$ mit der Lsg. von SeO_2 in HNO_3. KULKA (*Dissert., Bern* **1902**). — Weißer, schleimiger Nd., nach NILSON wl., nach KULKA ll. in HCl. Verliert bei 100° 22.84% oder 15 Mol. H_2O (ber. 23.54). NILSON.

	Berechnet von KRAUT		NILSON (Mittel)	KULKA
$4ZrO_2$	488	42.62	42.60	42.70
$3SeO_2$	333	29.08	28.73	29.04
$18H_2O$	324	28.30		
$4ZrO_2,3SeO_2,18H_2O$	1145	100.00		

Nach MATS WEIBULL hat der Nd. getrocknet die Zus. $ZrO_2,SeO_2,2H_2O$.

b) *Normales.* $Zr(SeO_3)_2$. *Wasserfrei und mit 1 Mol.* H_2O. — Digeriert man a) entweder (α) mit 5 oder (β) mit 13 Mol. SeO_2 und W. bei 60°, so verwandelt es sich in mikroskopische, schief abgeschnittene vierseitige Säulen, die sich nicht in W. lösen. Sie lösen sich sehr schwer in kochender HCl, wobei sich ein Teil des Se als Chlorid verflüchtigt. Hinterläßt beim Weißglühen ZrO_2 in Form des angewandten Salzes. NILSON (*Research. on the salts of selenious acid*, Upsala **1875**, 114).

Nach β)	Berechnet von KRAUT		NILSON
ZrO_2	122	35.47	35.81
$2SeO_2$	222	64.53	64.19
$ZrO_2,2SeO_2$	344	100.00	100.00

Nach α)	Berechnet von KRAUT		NILSON (Mittel)
ZrO_2	122	33.70	33.54
$2SeO_2$	222	61.33	59.37
H_2O	18	4.97	
$ZrO_2,2SeO_2,H_2O$	362	100.00	

B. *Zirkoniumselenate.* a) *Basisches.* — Durch Zers. von b) mit kochendem Wasser. MATS WEIBULL.

b) *Normales.* $Zr(SeO_4)_2,4H_2O$. — Durch freiwilliges Verdunsten einer Lsg. von $Zr(OH)_4$ in wss. H_2SeO_4. — Kleine durchsichtige vier- und sechsseitige Tafeln des hexagonalen Systems. — Verliert bei 100° 3 Mol. H_2O, das vierte erst bei 120° bis 130°. Das wasserfreie Salz ist nur wenig hygroskopisch. Ll. in k. W., wl. in A. und konz. Säuren. MATS WEIBULL.

		MATS WEIBULL (Mittel)
ZrO_2	27.21	27.55
SeO_3	56.66	55.31
H_2O	16.13	16.07
$Zr(SeO_4)_2,4H_2O$	100.00	98.93

ZIRKONIUM UND FLUOR.

A. *Zirkoniumfluoride.* a) *Normale.* $ZrFl_4$. α) *Wasserfreies.* — 1. Wird durch Weißglühen eines Gemenges von Zirkon und Flußspat in HCl wie $AgFl_3$ erhalten. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 84; *J. B.* **1856**, 345). Oder man leitet HFl über glühenden Zirkon. DEVILLE u. CARON (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 109). — 2. Durch Erhitzen von ZrO_2 mit NH_4Fl oder von $(NH_4)_2ZrFl_6$. MARIGNAC. WOLTER (*Chem. Ztg.* **32**, 606; *C.-B.* **1908** II, 671). — 3. Nach der Methode von RUFF u. IPSEN und RUFF u. PLATO (*Ber.* **36**, (1903) 1777; **37**, (1904) 673) durch Kondensation von wasserfreiem HFl auf $ZrCl_4$ in einem Platinretörtchen. Nach dreistündigem Stehen wird die Kältemischung, in der sich die Retorte befindet, zuerst durch ein allmählich zum Sieden gebrachtes Wasserbad ersetzt, dann das Reaktionsgefäß zur beginnenden Rotglut des Bodens erhitzt, wobei alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt werden. WOLTER.

Farblose durchscheinende Kristalle, vielleicht des hexagonalen Systems, aber unvollständig ausgebildet. DEVILLE. D.[16] 4.4333. WOLTER. Bei Weißglut flüchtig. Unl. in W. und Säuren. DEVILLE. Molekulargewicht (aus der DD.) 166,1 (ber. 166.7). In 100 ccm W. lösen sich 1.388 g $ZrFl_4$ ohne Eintreten einer Hydrolyse. Reagiert nicht mit H_2S und Pyridin. WOLTER.

		WOLTER
Zr	54.41	54.42
Fl	45.59	45.42
$ZrFl_4$	100.00	99.84

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Kristallisiert aus der Lsg. von ZrO_2 in HFl. Oder man erhitzt B, a) bis zum Verdampfen des NH_4Fl und löst den Rückstand in HFl-haltigem Wasser. — Kleine, ziemlich glänzende, kurzsäulige oder tafelförmige triklin pinakoidale Kristalle. a : b : c = 0.7636 : 1 : 0.6390. α = 104°48′; β = 110°59′; γ = 103°53′. Tafelige Kristalle nach c{001} mit a{100}, b{010}, m{110}. μ{1$\bar{1}$0}, o{1$\bar{1}$1}, w{1$\bar{1}\bar{1}$}, p{11$\bar{1}$}, σ{$\bar{2}$0$\bar{1}$}, x{0$\bar{2}$1}. (100) : (110) = *28°22′; (100) : (010) = 68°28′; (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°42′; (010) : (001) = 67°54′; (001) : (100) = 63°28′; (001) : (110) = *59°54′: (001) : (1$\bar{1}$0) = *80°19′; (001) : (1$\bar{1}$1) = 35°49′; (001) : ($\bar{1}$11) = 43°45′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = *69°10′; (001) : (0$\bar{2}$1) = 64°48′; (001) : ($\bar{2}$01) = 80°16′; (100) : (1$\bar{1}$1) = 41°27; (100) : (11$\bar{1}$) = 56°40′. MARIGNAC. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 253). — Beim Erhitzen entweicht mit dem W. Fluorwasserstoff; bei langem Erhitzen, nicht bis zum Rotglühen, bleibt ZrO_2 (gef. 55.74 bis 55.95%; ber. 55.45). Über das Verhalten der Lsg. beim Kochen vgl. unter b). MARIGNAC. — NH_3 fällt aus der wss. Lsg. $Zr(OH)_4$ im Gemenge mit b), MARIGNAC; fällt Zirkonium-Lsgg bei Ggw. von NH_4F nur teilweise. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **100**, 740; *J. B.* **1885**, 1929). — Bildet zahlreiche Doppelsalze mit Fluoriden der Metalle.

b) *Basisches.* — NH_3 fällt aus der wss. Lsg. von a, β) Zirkoniumhydroxyd und diese Verb. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, 266; *J. B.* **1860**, 137). — Die Lsg. von a, β) in W. zersetzt sich beim Verdünnen und mehr noch beim Kochen in ein sich abscheidendes basisches und in ein gelöst bleibendes saures Salz. BERZELIUS.

c) *Saures.* S. unter a).

B. *Ammoniumzirkoniumfluoride.* a) $2NH_4Fl,ZrFl_4$. — Dimorph. α) Hexagonale Modifikation. a : c = 1 : 1.6230. Dünne Tafeln nach c{0001} mit o{10$\bar{1}$1} entstehen beim völligen Eindunsten des Salzes. (10$\bar{1}$1) : (0001) = *61°55′; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 52°21′. Sehr vollkommen spaltbar nach c. Optisch schwach negativ. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 147). — β) Die rhombisch bipyramidale Modifikation scheidet sich vor der hexagonalen aus. a : b : c = 0.5739 : 1 : 0.6590. Tafelige Kristalle nach b{010}, mit m{110}, c{001}, seltener noch y{122}, a{100}, s{102}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *59°42′; (122) : (1$\bar{2}$2) = *59°30′; (001) : (102) = 29°52′; (001) : (122) = 41°10′; (110) : (102) = 64°25′; (110) : (122) = 51°22′. MARIGNAC (a. a. O., 301). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 485). Mit dem entsprechenden Kaliumsalz isomorph. — Verändert sich nicht bei 100°. Bei stärkerem Erhitzen entweicht das NH_4Fl; der Rückstand gibt bei der Lsg. in HFl-haltigem W. die Verb. A, a, β). Liefert beim Zersetzen, mit H_2SO_4 und starkem Glühen des Rückstandes oder beim Rösten 50.7 bis 50.9% ZrO_2 (ber. 50.83). MARIGNAC.

b) $3NH_4Fl,ZrFl_4$. — Kristallisiert aus Lsgg., die viel überschüssiges NH_4Fl enthalten. — Reguläre Oktaeder und Würfeloktaeder, die sich bei 100° nicht verändern. Liefert (wie oben) 43.84% ZrO_2 (ber. 44.04). MARIGNAC.

ZIRKONIUM UND CHLOR.

I. Zirkoniumchlorid. $ZrCl_4$. — 1. Aus amorphem Zr durch gelindes Erhitzen im Cl-Strom unter lebhafter Reaktion. BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 8). BERZELIUS erhielt auf diese Weise eine weiße, nicht verdampfbare M. — 2. Aus kristallisiertem Zr bei Dunkelrotglut durch Cl oder HCl. TROOST. — 3. Durch

Erhitzen eines Gemisches von ZrO_2 mit C im Chlorstrom. Wöhler (*Pogg.* 48, (1839), 94); Hermann; Hinzberg (*Ann.* **239**, (1887), 253). Statt ZrO_2 kann auch gepulverter Zirkon angewandt werden. Wöhler. Doch gelingt dabei die Trennung von $ZrCl_4$ und $SiCl_4$ nur schwierig, Melliss; auch enthält das $ZrCl_4$ Ferrichlorid. Hornberger. S. auch Tessié du Mothay (*Chem. N.* 18, (1868) 276; *Dingl.* **191**, (1869) 252). — 4. Durch Einw. von $SiCl_4$ auf Zirkon. Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* 75, 1819; *J. B.* **1872**, 226). — 5. Durch Erhitzen von ZrO_2 unterhalb der Rotglut in einem Gemisch von Cl und SCl_2. Rosenheim u. Hertzmann (*Ber.* **40**, 810; *C.-B.* **1907** I, 1021). Bourion (*Compt. rend.* **145**, 62; *C.-B.* **1907** II, 880). Das Sublimat ist durch etwas SCl_2 gelb gefärbt; durch langsames Erkaltenlassen in Cl entfernt man bereits den größten Teil desselben; vollständig durch Sublimation in trocknem Cl oder Wasserstoff. Bourion. Ausbeute fast quantitativ. Rosenheim u. Hertzmann. — 6. Durch Erwärmen von ZrO_2 mit PCl_5 im evakuierten Glasrohr auf 190°. Durch Dest. in Cl als kristallinisches Sublimat zu erhalten. Smith u. Harris. — 7. Aus Zirkonnitrid durch Cl bei dunkler Rotglut. Wedekind. — 8. Aus Zirkoniumkarbid durch Cl bei etwa 300°. Moissan u. Lengfeld (*Compt. rend.* **122**, (1896) 651); Renaux (*Contrib. à l'étude de la Zircone, Paris-Vincennes* **1900**, nach Wedekind); Wedekind (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 81); Stähler u. Denk (*Ber.* 38, (1905) 2611). — Aus wss. Lsg. kann das $ZrCl_4$ nicht erhalten werden. Venable.

Weiße, an der Luft rauchende M., die beim Sublimieren kleine, aber deutliche Kristalle liefert. Hermann. DD. bei 440° 8.15 (ber. 7.73). Deville u. Troost (*Compt. rend.* **45**, 824; *J. B.* **1857**, 11). — Sehr zersetzlich. Bailey. — Wasserfreie HFl verwandelt in $ZrFl_4$ (s. dieses). — Zischt in Berührung mit W., erhitzt sich heftig und löst sich als Verb. B), Hermann; Doppelsalze des $ZrCl_4$ (mit KCl, NaCl, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $AuCl_3$) werden aus der wss. Lsg. nicht erhalten. Paykull. Kulka. — L. in absol. A. mit zischendem Geräusch; die Lsg. gibt beim Einkochen Äthylchlorid ab. Hornberger. Hinzberg. Es gelingt nicht, Alkoholate oder Hydrate der $ZrCl_4$ aus dieser Lsg. zu gewinnen. Rosenheim u. Frank. — Aus der Lsg. von $ZrCl_4$ in alkoh. HCl können organische Salze der Zirkontetrachloridchlorwasserstoffsäure vom Typus $M_2H_2ZrCl_6$ (wo M = Pyridin, Chinolin) gewonnen werden. Rosenheim u. Frank (*Ber.* **38**, (1905) 812). — L. in Ae.; bildet in dieser Lsg. Additionsprodukte mit NH_3 und organischen Basen. Matthews. Über die Rk. von $ZrCl_4$ mit organischen Körpern (wie Benzoesäure, Salicylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäureäthylester, Salicylsäureester, Aldehyde, Ketone usw.) s. Rosenheim u. Hertzmann (*Ber.* **40**, 810; *C.-B.* **1907** I, 1021). — Der Dampf des $ZrCl_4$ reagiert bei 200° im Schießofenrohr, das auf 1 mm Hg evakuiert ist, nicht mit Quecksilberäthyl oder -phenyl. Bei Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit entstand bei Wasserstrahlpumpendruck eine Zr, Hg, C und Cl enthaltende Verbindung. Peters (*Ber.* **41**, (1908) 3173).

	Berechnet von	Kraut	Hermann	Paykull	Mats Weibull
Zr	90	38.83	38.50	39.97	39.69
4Cl	141.8	61.17	61.50	60.34	59.49
$ZrCl_4$	231.8	100.00	100.00	100.31	99.18

II. **Zirkoniumoxychloride.** A. *Sog. Metazirkoniumchlorid.* — Durch wiederholtes Eindampfen von C) mit W. entsteht ein weißer, äußerst fein verteilter Nd., der getrocknet ein lockeres amorphes Pulver darstellt. — L. in W. kolloidal zu einer milchig getrübten Fl.; durch HCl daraus fällbar. Unl. in konz. Säuren. Rückverwandlung in gewöhnliches Oxychlorid durch 30stündiges Erhitzen mit konz. HCl, leichter durch H_2SO_4. Gef. 5.5% Cl und 87% ZrO_2. Ruer.

Ältere Angaben: Die wss. Lsg. der Nadeln C,d) verliert, wenn sie bei 60° verdampft wird, HCl und hinterläßt ein gelbliches, in W. langsam l. Gummi. Berzelius. Nach Berzelius enthält das Gummi, indem beim Eindampfen die Hälfte der HCl entweicht, gleiche Mol. $ZrCl_4$ und ZrO_2. Vgl. oben. Fünfmaliges Auflösen und Eindampfen der Nadeln C,d) liefert eine amorphe Masse, welche $^1/_{18}$ mehr ZrO_2 enthält, als sich mit der vorhandenen HCl

zu Zirkoniumoxychlorid C,d) vereinigen kann. ENDEMANN. Kocht man die verd. wss. Lsg. des Gummis eine Stunde, so wird das meiste Zr als stärker basisches Salz, in Form einer Gallerte gefällt. BERZELIUS.

B. $ZrOCl_2,ZrCl_4$. *Bzw.* Zr_2OCl_6 (?). — Leitet man $ZrCl_4$ bei Glühhitze mit O durch ein Porzellanrohr, so werden Oxychloride gebildet, unter denen diese feste flüchtige Verb. vorwaltet. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 563; *J. B.* **1871**, 293). BAILEY. — Vgl. auch unter C,d). NYLANDER.

C. $ZrOCl_2$. a) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Durch Trocknen von d) bei 100° bis 125° im Cl-Strom. VENABLE. — Auch durch Kristallisation von d) aus starker HCl will VENABLE dieses Salz erhalten haben. [Doch hat er offenbar das Salz vor der Analyse bei 100° getrocknet. JAC.] — Verliert die 3 Mol. H_2O erst bei 180° bis 210°. (Gef. 38.98% Zr, 29.98 Cl; ber. 39.12, 30.66.) VENABLE.

b) *Mit 4½ Mol.* H_2O *(?)*. — Durch Trocknen von d) bei 60°, dann neben H_2SO_4 und CaO. (Gef. 35.00% Zr, 26.91 Cl; ber. von KRAUT 34.89, 27.49.) MELLISS.

c) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Aus der wss. Lsg. von d) durch HCl als amorpher Nd. gefällt, PAYKULL, kristallinisch. VENABLE u. BASKERVILLE. — Die Kristalle gleichen denen von d); sie wurden mit A. und Ae. getrocknet.

	Berechnet von VENABLE u. BASKERVILLE	Gefunden PAYKULL	Gefunden VENABLE u. BASKERVILLE
Zr	31.70	30.08	31.72
Cl	21.01	24.05	20.81

Nach PAYKULL mit 6½ Mol. H_2O. Dafür ber.: 30.60% Zr, 24.15 Cl. KRAUT.

d) *Mit 8 Mol.* H_2O. — 1. Die wss. Lsg. des $ZrCl_4$ verliert beim Abdampfen die Hälfte des HCl und liefert farblose, seidenglänzende Nadelsterne von herbem, lang anhaltendem zusammenziehendem Geschmack. HERMANN; VENABLE (*Chem. N.* **64**, (1891) 315). — 2. Dieselben Nadeln werden durch Auflösen von $Zr(OH)_4$ in wss. HCl erhalten, BERZELIUS, PAYKULL, wobei, falls überschüssige HCl vorhanden ist, nur sehr wenig Zr in der Mutterlauge bleibt. BERZELIUS. — 3. Aus einer äth. Lsg. von $ZrCl_4$ durch etwas W. in sehr reinem Zustande. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 846). — 4. Aus der Lsg. von $ZrCl_4$ in alkoh. Salzsäure. KULKA (*Dissert., Bern* **1902**).

Tetragonal. a : c = 1 : 0.3182. Prismen von p{100} und m{110}, an den Enden o{111}. (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *48°27'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 33°44'. Spaltbar nach p. WEIBULL (*Ber.* **20**, (1887) 1394). Vgl. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 298); HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **11**, (1896) 165); RUER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1906) 456). — Zerfließt an feuchter Luft, wird an trockner unter Abgabe von HCl matt. MATS WEIBULL (*Ber.* **20**, (1887) 1394). — Beim gelinden Erhitzen werden die Nadeln ohne Formveränderung weiß, trübe und hinterlassen einen in W. unl. Rückstand, der 30% Cl enthält. HERMANN. Vgl. auch BERZELIUS u. LINNEMANN. Beim Erhitzen auf 100° bis 110° geht die Löslichkeit in W. teilweise verloren. WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 81). — Ll. in W. und A.; die stark verd. wss. Lsg. gibt beim Kochen keinen Nd. In k. HCl um so schwerer löslich, je konzentrierter sie ist; in w. HCl ist die Löslichkeit beträchtlich. BERZELIUS; HERMANN; VENABLE u. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 321; *C.-B.* **1898** II, 87); RUER. Bildet leicht übersättigte Lsgg. MATS WEIBULL. — In der wss. schwach sauer reagierenden Lsg. tritt schon bei gewöhnlicher Temp. Hydrolyse ein. BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 6). Spez. Leitvermögen einer ¼n. Lsg. bei 18° nach RUER:

5 Minuten nach der Auflösung	1469	$\times 10^{-5}$ $O.^{-1}$ ccm^{-1}
10 „ „ „ „	1556	„
1 Stunde „ „ „	1867	„
24 Stunden „ „ „	2024	„
7 Tage „ „ „	2107	„
nach dem Aufkochen	2777	„
72 Stunden später	2722	„

In wss. Lsg. bildet Zr das Kation. Überführungsversuch (nach COEHN) an einer 2%igen Lsg. in 1/2n. HCl (Schenkelfüllung: 1/2n. HCl; Zeit: 14 Stunden; Stromstärke: 0.05 Amp.) gab folgendes Resultat: Es fanden sich im kathodischen Schenkel 0.0280 g ZrO_2, im anodischen 0.0005 g. RUER. In einer mit konz. wss. NaCl versetzten Lsg. ist nach RUER Zr im komplexen Kation. Überführungsversuch mit 2%iger Oxychloridlösung in gesättigter NaCl-Lsg. (Schenkelfüllung: 1/2n.HCl; Zeit 8 Stunden; Stromstärke 0.05 Amp.): im kathodischen Schenkel 0.0090 g ZrO_2, im anodischen 0.0020 g ZrO_2.

	Berechnet von KRAUT		PAYKULL	HERMANN	VENABLE	MATTHEWS	WEIBULL	RUER
Zr	90	28.04	28.23	26.75	28.05	28.30	28.14	26.14
O	16	4.98						
2Cl	70.9	22.12	21.56	21.13	21.59	21.90	21.66	21.19
$8H_2O$	144	44.86						
$ZrOCl_2,8H_2O$	320.9	100.00						

HERMANN (*J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 87) nahm in den Nadeln 9 Mol. Wasser an. NYLANDER (*Bidrag.* 18) fand in Prodd. verschiedener Darst. nicht allein von 27.9% bis zu 37.8% wechselnde Mengen Zr, von 21.5% bis 28.7% Cl, was durch verschiedenes Trocknen bedingt sein könnte, sondern auch, was weniger erklärlich, auf 100 T. Zr bis zu 99.86 T. Cl, während $ZrOCl_2$ das Verhältnis 100 : 78.8 erfordert.

D. $3ZrO_2,ZrCl_4,15H_2O$. *Bzw.* $Zr_2O_3Cl_2,5H_2O$. — Ersteres nach ENDEMANN, letzteres nach ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **40**, 803; *C.-B.* **1907** I, 1020) für die lufttrockene Substanz. — Aus der warmen alkoh. Lsg. von C) fällt Ae. den scheinbar kristallischen (amorphen, RUER) Nd. D), der nur die Hälfte vom Cl der angewandten Substanz enthält. — Löst sich leicht in k. W. und wird durch Abdampfen bei gelinder Wärme als amorphes Pulver erhalten. ENDEMANN. Die wss. Lsg. verhält sich in ihren Rkk. wie eine aufgekochte Lsg. von C). Durch Erwärmen mit HCl leicht in C) zurückzuverwandeln. RUER.

	Berechnet von KRAUT		ENDEMANN		Berechnet für $Zr_2O_3Cl_2,5H_2O$	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
$4ZrO_2$	488	56.22	56.20	Zr	46.47	46.41
4Cl	141.8	16.36	16.36	Cl	18.20	18.37
4H	4	0.46				
$13H_2O$	234	26.96				
$3ZrO_2,ZrCl_4,15H_2O$	867.8	100.00				

Löst man D) in k. A. und fällt mit Ae., so entsteht ein schleimiger, noch in W. l. Nd., der auf 100 T. ZrO_2 25.41 Cl, also auf 8 Mol. ZrO_2 7 Mol. HCl enthält. (Ber. 100 ZrO_2 : 22.43 Cl). Der Nd. enthält in 100 T. 59.73 ZrO_2, 15.18 Cl, ENDEMANN, ist also $8ZrO_2,7HCl,22H_2O$ (ber. 59.98 ZrO_2; 15.25 Cl). KRAUT.

III. Zirkoniumchlorid-Ammoniake. — $ZrCl_4$ absorbiert NH_3 schon in der Kälte. PERSOZ. Die Verb. ($ZrCl_4,4NH_3$?) verliert NH_3 schon neben Na_2SO_4. PAYKULL.

A. $ZrCl_4,4NH_3$. — Beim Erhitzen von $ZrCl_4$ in NH_3. — Weiß. Unbeständig. MATTHEWS. STÄHLER u. DENK.

	Berechnet von MATTHEWS	MATTHEWS	STÄHLER u. DENK
Zr	47.24	31.23	
4Cl	30.14	46.07	
$4NH_3$	22.62		18.85
$ZrCl_4,4NH_3$	100.00		

B. $ZrCl_4,8NH_3$. — 1. Bildet sich beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine Lsg. von $ZrCl_4$ in Ae. als flockiger, weißer Nd. unter starker Erwärmung. MATTHEWS. — 2. Entsteht, wenn man über $ZrCl_4$ bei 16° trockenes NH_3 bis zur Gewichtskonstanz leitet, unter Wärmeentwicklung als weißes, lockeres Pulver. STÄHLER u. DENK. — An der Luft stabiler als A); gibt bei leichtem Erwärmen Dämpfe von NH_4Cl ab. MATTHEWS. Sehr hygroskopisch, verliert

leicht NH_3. Reagiert mit W. heftig unter B. von $Zr(OH)_4$ und NH_4Cl. STÄHLER u. DENK.

	Berechnet von STÄHLER u. DENK	MATTHEWS (Mittel)	STÄHLER u. DENK
Zr	24.61	24.58	25.04
Cl	38.48	38.36	37.80
NH_3	36.91	36.82	36.64
$ZrCl_4,8NH_3$	100.00	99.76	99.45

IV. Zirkonylchlorat. $ZrO(ClO_3)_2,6H_2O$ (?). — Aus einer durch Umsetzung von $Zr(SO_4)_2$ mit $Ba(ClO_3)_2$ erhaltenen Lsg. in der Luftleere über KOH. — Feine, nadelförmige Kristalle, ll. in W., zerfließlich. MATS WEIBULL (*Acta Univ. Lund.* [II] **18**, (1881/82) V, 53).

V. Zirkoniumchlorid-Schwefelchlorid. — Aus den Komponenten. — Äußerst zerfließlich, so daß eine Reindarstellung noch nicht möglich war. RUFF (*Ber.* **37**, (1904) 4513).

ZIRKONIUM UND BROM.

A. *Zirkoniumbromid.* $ZrBr_4$. — 1. Man glüht ein Gemenge von ZrO_2 und Zuckerkohle in mit Bromdampf gesättigtem CO_2, wobei $ZrBr_4$ sublimiert. MELLISS. — 2. Durch Erhitzen von Zr in Bromdampf. BAILEY (*Chem. N.* **60**, (1889) 18); STÄHLER u. DENK (*Ber.* **38**, (1905) 2611). — 3. Durch Überleiten von Br im CO_2-Strom über zur Rotglut erhitztes Zirkoniumkarbid. STÄHLER u. DENK. — 4. Aus erhitztem Zirkoniumnitrid durch Br unter Feuererscheinung. WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 385). — Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Verdampft bei der Hitze des Bunsenbrenners. Durch Glühen in H wird keine bromärmere Verb. erhalten. Sehr hygroskopisch; wird durch W. unter B. von HBr und Br heftig zersetzt. MELLISS. Bildet, in alkoh. HBr gelöst, Doppelverbindungen mit organischen Salzen. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **38**, (1905) 814).

	Berechnet von KRAUT		MELLISS		STÄHLER u. DENK
Zr	90	21.96	21.95	22.68	22.81
4Br	319.8	78.04	78.00	77.35	77.22
$ZrBr_4$	409.8	100.00	99.95	100.03	100.03

B. *Zirkoniumoxybromide.* a) $ZrOBr_2$. α) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Durch Erhitzen von β) auf 100° bis 120° im trockenen HBr. VENABLE u. BASKERVILLE.

	Berechnet	VENABLE u. BASKERVILLE Gefunden Mittel
ZrO_2	36.21	34.87
Br	47.30	50.05

β) *Mit 7 oder 8 Mol.* H_2O. — Aus der Lsg. von ZrO_2,H_2O in HBr erhielt BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 393) körnige Kristalle, wohl diese Verb.; MATS WEIBULL erhielt kleine, glänzende Nadeln. — 1. Die saure Lsg. von A) in W. hinterläßt beim Verdunsten schöne, durchsichtige Nadeln, die bei 100° W. und HBr verlieren. MELLISS (*Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 296; *J. B.* **1870**, 328). — 2. Darst. aus alkoh. HCl. KULKA (*Dissert.*, *Bern* **1902**). — Die Nadeln sind optisch einachsig — tetragonal — und isomorph mit dem entsprechenden Chlorid. MATS WEIBULL.

	Berechnet von KRAUT für ZrOBr$_2$, 7H$_2$O	8H$_2$O	MELLISS (Mittel)	MATS WEIBULL (Mittel)	KULKA (Mittel)
Zr	22.97	21.87	22.74	20.59	21.64
Br	40.80	39.05	40.98	39.43	38.31

Enthält, neben H_2SO_4 getrocknet, 7 Mol. H_2O, MELLISS, 8 Mol. WEIBULL. Vgl. dazu VENABLE u. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 321).

γ) *Mit 13 oder 14 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg. von ZrO_2,H_2O in HBr. — Hygroskopisch. Sll. in heißer Säure. VENABLE u. BASKERVILLE.

	Berechnet für $ZrOBr_2,13H_2O$	VENABLE u. BASKERVILLE Gefunden (Mittel)
ZrO_2	24.01	24.42
Br	31.93	32.29

b) $Zr(OH)_3Br$, 1 (oder 2) H_2O. — Entsteht wie a, β) und a, γ). [Nähere Angaben fehlen.] — Prismatische Nadeln. VENABLE u. BASKERVILLE. Eine gummiartige M. derselben Zus. erhielt MATS WEIBULL (a. a. O., 39) beim Abdunsten einer Bromidlösung in der Wärme.

	Berechnet für $Zr(OH)_3Br,2H_2O$	VENABLE u. BASKERVILLE Gefunden
ZrO_2	35.23	34.62
Br	31.01	30.79

C. *Zirkoniumbromid-Ammoniake.* a) $ZrBr_4,4NH_3$. — Beim Überleiten von trockenem NH_3 über gelinde erhitztes $ZrBr_4$. — Weiße Verbindung. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 839; *C.-B.* **1899** I, 15).

		MATTHEWS
Zr	18.96	19.22
Br	66.80	66.50
NH_3	14.23	13.96
$ZrBr_4,4NH_3$	100.00	99.68

b) $ZrBr_4,10NH_3$. — Entsteht unter Wärmeabgabe, wenn man $ZrBr_4$ bei gewöhnlicher Temp. mit NH_3 bis zur Gewichtskonstanz behandelt (etwa 12 Stunden). — Weißes Pulver. Ändert seine Zus. sehr wenig, wenn man kurze Zeit trockene Luft darüberleitet. Sehr hygroskopisch. Gibt an der Luft NH_3 ab. Zischt mit H_2O lebhaft auf. STÄHLER u. DENK.

		STÄHLER u. DENK
Zr	15.62	16.5
Br	55.09	54.3
NH_3	29.29	28.2
$ZrBr_4,10NH_3$	100.00	99.0

ZIRKONIUM UND JOD.

A. *Zirkoniumjodid.* ZrJ_4. — Ein Gemenge von ZrO_2 und C wird durch Joddampf, den man mit Hilfe von CO_2 überleitet, auch beim Weißglühen nicht angegriffen; ebensowenig wird durch Glühen eines Gemenges von KJ und $ZrBr_4$ im CO_2-Strom, wobei freies Jod auftritt, ein flüchtiges Jodid erhalten. MELLISS (*Z. Chem.* [2] **6**, 296; *J. B.* **1870**, 328). HINZBERG (*Ann.* **239**, (1887) 253). — Durch Erhitzen von gereinigtem Zr bei 340° oder von Zirkoniumkarbid bei 490° mit J als rostbraunes, von J durchsetztes Sublimat. Durch Erhitzen mit Benzol auf 100° im Schießrohr wird J möglichst entfernt. — Rotbraunes, u. Mk. gelbes kristallinisches Pulver, das an der Luft stark raucht. Ll. in W. und Säuren. Reagiert mit A. heftig unter B. von Jod-

äthyl. Wl. in Benzol, Schwefelkohlenstoff, leichter in Ae. unter B. von Additionsprodukten. STÄHLER u. DENK (*Ber.* **37**, (1904) 1135). Ältere Literatur: BAILEY (*Chem. N.* **60**, 8; *C.-B.* **1889** II, 311), DENNIS u. SPENCER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 673; *C.-B.* **1896** II, 651).

		STÄHLER u. DENK (Mittel)
Zr	15.14	14.88
J	84.86	84.42
ZrJ_4	100.00	99.30

B. *Zirkoniumperjodid.* ZrJ_4,J_2 (?). — Aus dem nach C) erhaltenen Rohjodid wird das beigemengte Jod durch Erhitzen in der Luftleere oder in CO_2 entfernt. Die dabei entstehende zusammengebackene oder geschmolzene rotbraune Masse (mit 89% Jod und 11% Zr; Schmp. 188°) sublimiert oberhalb 300° in Form eines schweren dunkelbraunen Dampfes, der sich zu einem rotbraunen Pulver von anscheinend konstanter Zus. verdichtet. STÄHLER u. DENK.

		STÄHLER u. DENK
Zr	10.6	9
J	89.4	91
ZrJ_4,J_2	100.0	100

C. *Zirkoniumoxyjodide.* a) *Allgemeines.* — Durch Einw. von HJ auf ZrO_2,H_2O entsteht ein gelatinöses Prod., das 31.14% Zr und 27.88% Jod enthält. Verliert beim Erhitzen auf 110° bis 120° 11.07% H_2O. — Über die Löslichkeit von ZrO_2,H_2O in HJ s. VENABLE u. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 231); VENABLE u. BELDEN (ebenda 273).

b) $ZrOJ_2,8H_2O$. — 1. Aus einer Lsg. von kalt gefälltem Hydroxyd in HJ beim Eindampfen. MATS WEIBULL (a. a. O., 39); VENABLE u. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 231). — 2. Aus einer Lsg. von ZrJ_4 in Wasser. STÄHLER u. DENK (*Ber.* **37**, (1904) 1135). — Durch Ae. (oder CCl_3H und CS_2, MATS WEIBULL) von Jod zu befreien. — Schön ausgebildete, vollkommen farblose Nadeln. Spaltet sich beim Erhitzen in ZrO_2 und HJ. Sehr hygroskopisch. Ll. in W. und Alkohol. STÄHLER u. DENK.

	Berechnet von STÄHLER u. DENK	MATS WEIBULL	STÄHLER u. DENK (Mittel)
Zr	17.96	17.96	18.44
O	3.21		
J	50.26	51.06	50.24
H_2O	28.57		28.21
$ZrOJ_2,8H_2O$	100.00		

c) $Zr(OH)_3J,3H_2O$. — Eine durch Umsetzung von $Zr(SO_4)_2$ mit BaJ_2 erhaltene Lsg. hinterläßt beim Verdunsten über konz. H_2SO_4 eine mit J durchsetzte M., die, mit CS_2 ausgekocht, ein Oxyjodid von annähernd der obigen Zus. darstellt. — Amorphes, farbloses Pulver. Verfärbt sich an der Luft unter Abgabe von etwas J, zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft unter schließlicher B. von ZrO_2. Ll. in Wasser. HINZBERG (*Ann.* **239**, (1887) 253).

	Berechnet	HINZBERG Gefunden (Mittel)
Zr	28.1	26.8
J	39.4	40.0

D. *Zirkoniumjodid-Ammoniake.* a) *Verbindungen mit weniger als 8 Mol. NH_3 auf 1 Mol. ZrJ_4.* — Entstehen, wenn man bei höherer Temp. NH_3 über ZrJ_4 leitet. ZrJ_4 nimmt bei 100° 7 Mol. NH_3, bei 150° 6 Mol. NH_3, bei 200° 4 Mol. NH_3 auf. — Gehen auch bei 300° noch nicht in Zirkoniumnitrid über, sondern enthalten noch 6% NH_3. STÄHLER u. DENK.

b) $ZrJ_4,8NH_3$. — 1. Entsteht schwierig durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lsg. von ZrJ_4. — 2. Durch Digerieren von 1 g ZrJ_4 mit 25 ccm fl. NH_3 bei -60^0 unter Schütteln der sich gelb färbenden Flüssigkeit. — Heller, anfangs flockiger, später dichter Nd., der von überschüssigem NH_3 durch kurzes Überleiten von trockenem H zu befreien ist. — 3. Durch Überleiten von NH_3 bei 22^0 über ZrJ_4, wobei sich die Substanz unter starker Erwärmung aufbläht und hellgrau wird. — Gibt leicht NH_3 ab. Sehr hygroskopisch. — Durch Behandeln mit fl. NH_3 lassen sich große Mengen von NH_4J ausziehen, so daß der Gehalt an Zr von 12% auf 45% steigt und die Annahme sich rechtfertigt, daß der Körper ein Gemenge von $Zr(NH_2)_4$ und NH_4J ist. STÄHLER u. DENK.

		STÄHLER u. DENK (Mittel)
Zr	12.34	12.49
J	69.13	65.97
NH_3	18.53	18.59
$ZrJ_4,8NH_3$	100.00	97.05

E. *Zirkoniumoxyjodat.* — Fällt quantitativ aus als Nd. von wechselnder Zus., wenn eine sehr schwach salzsaure Zirkonlösung mit Alkalijodat im Überschuß versetzt wird. DAVIS JUN. (*Am. Chem. J.* **11**, (1889) 26).

F. *Zirkoniumperjodat.* — Durch Behandeln einer Lsg. von Zirkoniumoxychlorid mit Überjodsäure. — Weißer Nd., unl. in Wasser. MATS WEIBULL (a. a. O., 53).

ZIRKONIUM UND PHOSPHOR.

A. *Zirkoniumphosphid.* ZrP_2. — Durch mehrfache Sublimation von $ZrCl_4$ in einem Strom von PH_3 bei dunkler Rotglut. — Sublimation von $ZrCl_4$ in H über erhitztes Kaliumphosphid führte zu einem unreinen, O-haltigen Prod. — Graue, glänzende Substanz, etwa vom Aussehen des Kupferhammerschlages. Hart und spröde. $D.^{25}_{4} = 4.77$. Leiter des elektrischen Stromes. — Verbrennt in Luft und in Cl erst beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Unl. in verd. Säuren und Alkalien. Selbst Königswasser greift bei stundenlangem Kochen nur wenig an. GEWECKE (*Ann.* **361**, (1908) 79).

		GEWECKE			
Zr	59.37	59.93	59.78	60.52	59.91
P	40.63	39.94	40.18	39.50	39.84
ZrP_2	100.00	99.87	99.96	100.02	99.75

B. *Zirkoniumphosphate.* a) *Verschiedenes.* — Über das Verhalten von ZrO_2 in der Phosphorsalzperle: KLAPROTH; FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, 2, 102) und S. 10. — Sonst werden auf *trockenem Wege* $2ZrO_2,P_2O_5$ und ZrO_2,P_2O_5 erhalten. — Aus *wss. Lsgg.* entstehen gelatinöse, schleimige Ndd., die sehr schwer auszuwaschen sind. In getrocknetem Zustande haben sie zum Teil dieselbe Zus. wie die erwähnten. Es läßt sich nicht entscheiden, welche der nachstehenden Salze Gemische und welche Verbb. sind.

b) *Zirkoniumorthophosphate.* α) $2ZrO_2,P_2O_5$. — ZrO_2 löst sich zu 2% in H_3PO_4 unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur. Aus der Schmelze scheiden sich stark brechende Oktaeder oder Würfeloktaeder ab. Nicht angreifbar durch konz. Säuren und $KHSO_4$. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **102**, 1017; *C.-B.* **1886**, 468).

β) $5ZrO_2,3P_2O_5,9H_2O$. — Durch Mischen der Lsgg. von Natriumphosphat und Zirkoniumoxychlorid. Der gut ausgewaschene Nd. hat nach dem Trocknen bei 100^0 obige Zus. Gef. 50.36% ZrO_2, 35.80 P_2O_5 (ber. 50.81, 35.63). MATS WEIBULL (*Acta Univ. Lund.* [II] **18**, (1881/82) V).

γ) $3ZrO_2,2P_2O_5,5H_2O$. — Durch Versetzen von Zirkoniumlösung (1) mit wss. Na_2HPO_4, (2) mit H_3PO_4. Mats Weibull.

		Mats Weibull (1)	(2)	
ZrO_2	49.49	48.00	48.20	48.97
P_2O_5	38.29	40.08	39.76	40.16
H_2O	12.22	13.18		
$3ZrO_2,2P_2O_5,5H_2O$	100.00	101.26		

δ) $5ZrO_2,4P_2O_5,8H_2O$. — Dargestellt wie γ). Hermann; Paykull.

Bei 100°			Paykull (Mittel)
$5ZrO_2$	610	46.14	45.89
$4P_2O_5$	568	42.97	43.75
$8H_2O$	144	10.89	10.11
$5ZrO_2,4P_2O_5,8H_2O$	1322	100.00	99.75

Paykull untersuchte den aus saurem Zirkoniumoxychlorid durch Dinatriumphosphat gefällten Niederschlag. Hermann fällte Zirkoniumoxychlorid mit $NH_4H_2PO_4$; der (getrocknete oder geglühte?) Nd. enthielt 45.78 % ZrO_2, 54.22 % P_2O_5 (Verlust?), woraus er die Formel ZrO_2,P_2O_5 berechnet.

ε) ZrO_2,P_2O_5. ε[1]) *Wasserfrei.* — Wird ZrO_2 mit Eisphosphorsäure (Metaphosphorsäureglas? Kraut) längere Zeit bei starker Hitze geschmolzen, so erhält man Kristalle, die denen des Natriumzirkoniumphosphats gleichen. A. Knop (*Ann.* **159**, (1871) 36).

	Berechnet von Kraut		Knop
ZrO_2	122	46.21	45.58
P_2O_5	142	53.79	53.70
ZrO_2,P_2O_5	264	100.00	99.28

ε[2]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Zusatz von wss. $ZrCl_4$ zu überschüssigem wss. Na_2HPO_4. — Weißer, fein verteilter Nd. Unl. in W., Essigsäure, anderen schwachen Säuren und im Überschusse von Na_2HPO_4, wl. in HCl, leichter l. in H_2SO_4. Getrocknet unl. in Säuren. Mats Weibull.

		Mats Weibull
ZrO_2	40.57	40.78
P_2O_5	47.43	46.57
H_2O	12.00	13.02
$ZrO_2,P_2O_5,2H_2O$	100.00	100.37

c) *Zirkoniumpyrophosphat.* $ZrO_2,P_2O_5,1^1/_2H_2O$. — Durch Eintropfen von wss. $Zr(SO_4)_2$ in wss. $Na_2H_2P_2O_7$. Nach dem Trocknen wird das Salz nicht einmal von w. konz. H_2SO_4 angegriffen. Mats Weibull.

		Mats Weibull
ZrO_2	41.81	41.89
P_2O_5	48.88	50.10
H_2O	9.31	
$ZrO_2,P_2O_5,1^1/_2H_2O$	100.00	

C. *Zirkoniumchlorid mit Phosphorpentachlorid.* $2ZrCl_4,PCl_5$ (?). — Durch Einw. von PCl_5 auf $ZrCl_4$ oder ZrO_2 entsteht eine silberglänzende, strahlig kristallinische M., die bei etwa 240° zur wasserhellen Fl. schmilzt und gegen 325° destilliert. W. zersetzt unter Abscheidung von Zirkoniumphosphat. (Gef. 27.98 % Zr, 67.99 % Cl, 4.49 % P, entsprechend obiger Zus.) Paykull. — Smith u. Harris (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 654) haben durch Einw. der Chloride aufeinander bei 190°, Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 815) durch Einw. in äth. Lsg. keine Verb. erhalten.

ZIRKONIUM UND BOR.

A. *Zirkoniumborid.* ZrB_4 (?). — Ein Gemisch von 15 g Zr (?) und 2.2 g B wird in einem Kohletiegel 5 Minuten lang der Hitze eines Bogens von 200 Amp. und 63 Volt ausgesetzt. Aus der Schmelze erhält man mkr. tafelförmige, transparente, teilweise farblose Kristalle. D. 3.7. Härte 8. Wird von h. konz. Säuren nur langsam angegriffen (gef. 86% Zr). TUCKER u. MOODY (*J. Chem. Soc.* **81**, 14; *C.-B.* **1902** I, 396). Über das Prod. der Reduktion von ZrO_2 mit Bor im elektrischen Ofen s. Zirkoniumborokarbid (S. 41).

B. *Zirkoniumborate.* — ZrO_2 löst sich nicht in geschmolzener Borsäure. VENABLE u. CLARKE. — Das durch Fällung mit Borax erhaltene Zirkoniumborat ist ein weißes, in W. unl. Pulver.

ZIRKONIUM UND KOHLENSTOFF.

A. *Zirkoniumkarbide.* — Wendet man bei Reduktion des Zr kohlehaltiges K an, so läßt die äußerlich dem (amorphen) Zr gleichende M. beim Auflösen in HFl Kohle zurück, entwickelt mit kochender HCl übelriechenden H und liefert beim Verbrennen durch verbrannte Kohle geschwärztes Zirkoniumoxyd. BERZELIUS.

a) ZrC. — Entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von ZrO_2 mit Zuckerkohle, das mit Öl zu Zylindern gepreßt ist, im elektrischen Ofen außerhalb des Bogens. MOISSAN u. LENGFELD (*Compt. rend.* **122**, 651; *C.-B.* **1896** I, 887). — WEDEKIND (*Chem. Ztg.* **31**, 654; *C.-B.* **1907** II, 667) verwendet statt des reinen ZrO_2 natürlich vorkommendes. — Graue metallische M., unzersetzlich an feuchter Luft, auch bei 100°, wenn frei von CaC_2. Härte zwischen 7 und 9. MOISSAN u. LENGFELD. Guter Leiter der Elektrizität. WEDEKIND. Löst in geschmolzenem Zustande Kohlenstoff auf, der sich beim Erkalten als Graphit wieder abscheidet. — Fl reagiert schon in der Kälte, Cl bei 250°, Br bei 300°, J bei 400°, O bei dunkler Rotglut, S sehr wenig. MOISSAN u. LENGFELD. N verwandelt bei Rotglut in Zirkoniumnitrid. WEDEKIND. — W. ist in der Kälte und bei Rotglut ohne Einw., ebenso NH_3. — Unl. in HCl, wl. in verd., ll. in konz. HNO_3. Wird von Königswasser und H_2SO_4 kalt langsam, heiß lebhaft zersetzt. KNO_3, $KMnO_4$, $KClO_3$, KOH greifen energisch an. MOISSAN u. LENGFELD.

		MOISSAN u. LENGFELD
Zr	88.3	88.65
C	11.7	11.35
ZrC	100.0	100.00

Die gef. Zahlen nach Abzug des beigemengten Graphits. MOISSAN u. LENGFELD.

b) ZrC_2 (?). — Beim Erhitzen eines innigen Gemisches von ZrO_2 mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Enthält 77.6% Zr. TROOST (*Compt. rend.* **116**, 1227; *C.-B.* **1893** II, 191). [Ein Beweis dafür, daß nicht ein Gemisch von ZrC und C vorliegt, ist nicht gegeben. JACOBY.] Über die Darst. von rohem Zirkoniumkarbid aus Zirkon und CaC_2: RENAUX (*Contribut. à l'étude de la Zircone, Paris-Vincennes* **1900**), WEDEKIND, aus Zirkon mit Kohle und Kalk: WEDEKIND (*Z. anorg. Chem.* **33**, 81; *C.-B.* **1903** I, 8). — Über das elektrische Verhalten der Zirkonkarbide s. BÖHM (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 985, 1014, 1037, 1049). Ebendort Zusammenstellung der Patentliteratur.

B. *Zirkoniumkarbonate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — ZrO_2,H_2O zieht auf dem Filter CO_2 aus der Luft an. BERLIN; PAYKULL (*Ber.* **12**, (1879) 1719). — Auf 100° bis 150° erhitztes ZrO_2,H_2O nimmt in CO_2 in 25 bis 30 Stunden bis über 16% CO_2 auf, in W. suspendiertes bis etwa 7%. Beim Erhitzen im Luftstrom wird ein Teil des CO_2 wieder abgegeben. VENABLE u. BELDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 273; *C.-B.* **1898** I, 1095).

b) $3ZrO_2,CO_2,6H_2O$. — Der durch Alkalikarbonate aus Zirkoniumsalzen gefällte Nd. bildet weiße Flocken, nach dem Trocknen weiße zusammenhängende Stücke. Im feuchten Zustande mit kochendem W. übergossen, entwickelt er unter Aufbrausen CO_2, ebenso beim Trocknen in der Wärme,

und vollständig bei schwachem Glühen. Mit k. W. gewaschen und neben H_2SO_4 bei 17.5° getrocknet, ist er $3ZrO_2,CO_2,6H_2O$. HERMANN. — L. in Ammonium- und Alkalikarbonaten und in Essigsäure (im Gegensatz zum Hydroxyd). MANDL.

Neben H_2SO_4	Berechnet von KRAUT		HERMANN
$3ZrO_2$	366	70.66	70.84
CO_2	44	8.49	8.13
$6H_2O$	108	20.85	21.03
$3ZrO_2,CO_2,6H_2O$	518	100.00	100.00

KLAPROTH fand 51.5% ZrO_2, 7CO_2, 41.5 H_2O, VAUQUELIN 55.5 ZrO_2.

c) *Ammoniumzirkoniumkarbonat.* — Über die Löslichkeit von B) in Ammoniumkarbonat s. u. „Trennung von Eisen", S. 10. Am leichtesten erfolgt die Lsg., wenn man ein Zirkoniumsalz zu überschüssigem Ammoniumkarbonat fügt. BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 143).

C. *Zirkoniumacetate.* — Über die Löslichkeit von Zirkoniumhydroxyd in Essigsäure s. LINNEMANN (*Monatsh.* **6**, 335; *C.-B.* **1885**, 666), VENABLE u. BELDEN, MANDL.

a) *Basische.* α) *Allgemeines.* — Die Lsg. von ZrO_2,H_2O liefert beim Abdampfen ohne zu kristallisieren ein herbes Pulver, das nicht (nach BERZELIUS allerdings doch) an der Luft zerfließt und ll. in W. und A. ist. KLAPROTH. VAUQUELIN. — Versetzt man eine neutrale Lsg. von $ZrCl_4$ auf dem Wasserbade mit wss. $NaC_2H_3O_2$ und erwärmt mehrere Stunden, so fällt Zr völlig als voluminöses, flockiges, basisches Acetat aus. Vollständig l. in erwärmtem Eisessig. Beim Verdunsten dieser Lsg. bleibt eine spröde, rissige M., die mit W. zu einer durchscheinenden Gallerte aufquillt. LINNEMANN. Das basische Acetat enthält, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 67.62% ZrO_2. Die Fällung ist fast quantitativ. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 687; *C.-B.* **1898** I, 657).

β) *Zirkonylacetat.* $ZrO(C_2H_3O_2)_2$. — Entsteht aus b) bei mehrtägigem Stehen über H_2SO_4. Ll. in W. und A.; an trockner Luft unbegrenzt haltbar; in feuchter Luft verliert es durch hydrolytische Spaltung Essigsäure und geht in unl. Prodd. über. ROSENHEIM u. HERTZMANN (*Ber.* **40**, 810; *C.-B.* **1907** I, 1021).

	ROSENHEIM u. HERTZMANN Berechnet	Gefunden (Mittel)
Zr	40.33	39.91
CH_3CO_2	52.54	52.56

b) *Neutrales.* $Zr(C_2H_3O_2)_4$. — Durch Auflösen von $ZrCl_4$ in wasserfreier Essigsäure bei Siedehitze erhält man eine Lsg., die nach kurzer Zeit frei von HCl ist und nach dem Erkalten das Salz ausscheidet. — Mkr. Prismen. Ll. in W. und A.; unl. in Ae.; verliert an der Luft schnell Essigsäure. Geht bei mehrtägigem Stehen über H_2SO_4 ganz in a, β) über. Die wss. Lsg. wird schnell hydrolysiert (nach Leitfähigkeitsmessungen) und ist zur Darst. von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd (s. dieses) geeignet. ROSENHEIM u. HERTZMANN.

	ROSENHEIM u. HERTZMANN Berechnet	Gefunden (Mittel)
Zr	27.74	28.43
CH_3CO_2	72.26	71.61

D. *Zirkoniumoxalate.* — Über die Fällbarkeit von Zirkoniumlösungen durch Oxalsäure und Ammoniumoxalat sowie die Löslichkeit der Ndd. im Überschusse des Fällungsmittels und in Säuren s. RUER. — Über die Löslichkeit von Zirkoniumhydroxyd in Oxalsäure s. VENABLE u. BELDEN.

a) *Basische.* α) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Oxalsäure und Ammoniumoxalat fällen aus Zirkoniumsalzen weiße Flocken. — Unl. in W. und in kochender wss. Oxalsäure. DUBOIS u. SILVEIRA. — Aus schwach saurem wss. $ZrCl_4$ fällt durch Oxalsäure

ein gelatinöser Nd. von wenig konstanter Zus.: $Zr(C_2O_4)_2,1^1/_2$ bis $2Zr(OH)_4$. — Swl. in Säuren. Venable u. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* 19, 12; *C.-B.* 1897 I, 905).

β) ZrO,C_2O_4. β[1]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Amorph von Paykull erhalten.

β[2]) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Der aus neutraler Lsg. von $ZrCl_4$ beim Behandeln mit Oxalsäure fallende gelatinöse Nd., der durch Natriumacetatlösung zum Absetzen gebracht wird und lufttrocken ein weißes, in k. W. unl., in h. W. hydrolytisch zersetzbares Pulver darstellt, hat diese Zus. Rosenheim u. Frank (*Ber.* 40, 803; *C.-B.* 1907 I, 1020).

	Berechnet	Rosenheim u. Frank Gefunden (Mittel)
Zr	33.83	34.03
C	9.02	9.20
H	3.00	3.57

b) *Normales.* — Das normale Salz ist isoliert nicht erhalten worden. Paykull, Mats Weibull, Venable u. Baskerville. Es bildet Doppelverbb. mit Alkalisalzen (s. diese). — Die aus einer Lsg. von ZrO_2,H_2O in überschüssiger Oxalsäure und Essigsäure entstehenden Kristalle sind anscheinend Gemische von b) und c). Venable u. Baskerville.

c) *Saures.* $Zr(C_2O_4)_2,H_2C_2O_4,7$ oder $8\ H_2O$. — 1. Aus oxalsaurer Lsg. von Zirkoniumoxalat unter Zusatz von HCl. Venable u. Baskerville. — 2. Aus $10^0/_0$iger wss. Oxalsäure, die in der Siedehitze mit frisch gefälltem ZrO_2,H_2O abgesättigt ist, beim Abdunsten über H_2SO_4, vermischt mit Oxalsäurekristallen. Rosenheim u. Frank. — Feinkristallinisch, körnig oder prismatisch. Rosenheim u. Frank.

Wasserfrei		Venable u. Baskerville (Mittel)
Zr	25.43	25.36
$2C_2O_4 + H_2C_2O_4$	74.57	74.64 [C_2O_4?]
$Zr(C_2O_4)_2,H_2C_2O_4$	100.00	100.00

	Berechnet	Rosenheim u. Frank Gefunden (Mittel)
Zr	18.11	18.22
$H_2C_2O_4$	53.13	53.34

Gehalt an H_2O im Mittel 29.30% (ber. für 8 Mol. H_2O 28.90%). Venable u. Baskerville.

d) *Ammoniumzirkoniumoxalat.* $(NH_4)_4Zr(C_2O_4)_4,xH_2O$. — Aus der wss. Lsg. wird das Zr durch NH_3 quantitativ gefällt. v. Knorre (*Z. anorg. Chem.* 17, 641; *C.-B.* 1904 II, 64). — Mit 6 Mol. H_2O, Mandl; 4 Mol. H_2O, Paykull; wasserfrei, Venable u. Baskerville. — 1. Man fügt NH_3 zu einer Lsg. von Zirkoniumhydroxyd in viel Oxalsäure bis fast zur Neutralität und läßt kristallisieren. Venable u. Baskerville. — 2. Aus einer freie Oxalsäure enthaltenden Lsg. von ZrO_2,H_2O in Ammoniumoxalat. — Oktaeder, Paykull, kleine monokline Kristalle, Mandl. Unzersetzt l. in k. und h. Wasser. Mandl (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 252).

	Berechnet von Paykull	Paykull	Mandl
$(NH_4)_2O$	17.75	18.20	
ZrO_2	20.86	21.68	19.37
C_2O_3	49.10	50.07	46.17
H_2O	12 29		
$(NH_4)_4Zr(C_2O_4)_4,4H_2O$	100.00		

Das unreine Prod. von Venable u. Baskerville gab 14.46, 13.35 $^0/_0$ NH_3; 16.55, 16.66 $^0/_0$ Zr; 69.99, 69.99 $^0/_0$ C_2O_4 (ber. 13.28, 17.58, 68.94).

E. *Zirkoniumtartrate.* — Die Löslichkeit von ZrO_2,H_2O in wss. Weinsäure ist geringer als 1 : 1000, in ammoniakalischer Lsg. von Ammoniumtartrat geringer als 1 : 100. Unter verschiedenen Bedingungen haben die Ndd. sehr verschiedene Zusammensetzung. Mats Weibull.

a) $Zr_3(OH)_8,H_2C_4O_6,6H_2O$. — Nach Rosenheim u. Frank (*Ber.* 40, 803; *C.-B.* 1907 I, 1020) setzt der bei vorsichtigem Zusatz von Weinsäurelösung

zu einer Lsg. von Zirkonylchlorid entstehende Nd. sich gut ab und ist leicht filtrierbar. — Lufttrocken amorphes Pulver, unl. in W., ll. in Säuren und Alkali. Aus letzterem durch Säuren unverändert wieder ausfällbar.

b) $ZrO,H_4C_4O_6$. — Durch Weinsäure und Ammoniumtartrat als weißer Nd., ll. in KOH, NH_3, Natriumacetat und überschüssiger Weinsäure. Aus letzterer Lsg. ist das Zr durch Alkalien und Alkalikarbonate nicht fällbar. BERZELIUS; v. KNORRE; HABER. Zirkoniumsalze rufen in Weinsäurelösungen Drehungssteigerung hervor, die durch Zusatz von NH_3 noch erheblich verstärkt wird:

Molekularverhältnis			
Weinsäure :	$ZrOCl_2$:	NH_3	$[\alpha]_D^{20^\circ}$
1	0	0	+ 14.7°
1	2.8	0	+ 23.1° (nach 24 Std.)
1	1	1.7	+ 160.0°

RIMBACH u. SCHNEIDER (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 477). — Gef. 35.60% Zr, 64.40 $H_4C_4O_6$ (ber. 35.35, 64.65). HORNBERGER (*Ann.* **181**, (1876) 232).

F. *Zirkoniumcyanid.* — Verhalten von Zirkoniumlösungen gegen KCN bei MATS WEIBULL (a. a. O., 40).

G. *Zirkoniumrhodanide.* a) *Allgemeines.* — Wss. $Ba(CN)_2$ gibt beim Versetzen mit $Zr(SO_4)_2$ in äquivalenter Menge eine farblose zersetzliche Lsg. HORNBERGER (*Ann.* **181**, (1876) 232). — Durch starkes Einengen einer Lsg. von ZrO_2,H_2O in wss. HSCN entsteht eine glasige, amorphe Masse.

b) $Zr_2O_3(SCN)_2,5H_2O$. — Aus der Lsg. von ZrO_2,H_2O in alkoh. HSCN fällt durch Ae. ein flockiger, weißer Nd., der in W. und A. ll. ist. Man erhält Doppelsalze vom Typus $M_2H_2Zr(CNS)_6$ (wobei M Pyridin oder Chinolin). ROSENHEIM u. FRANK.

	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
Zr	41.45	41.39
N	6.40	6.52

H. *Zirkoniumborokarbid* (?) — Durch Reduktion von ZrO_2 mit Bor im elektrischen Ofen. — Kristallisiert aus geschmolzenem Kupfer in schwärzlichen Kriställchen. — Der Körper kann auch ein kohlehaltiges Borid sein. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 3929).

J. *Verbindungen von Zirkoniumsalzen mit organischen Stoffen.*

J[1]. *Von Zirkoniumtetrachlorid.* — Die Amin-Verbb. werden beim Erhitzen an der Luft schnell in Aminchlorhydrate und ZrO_2 gespalten. Auch W. zersetzt. Ätzalkalien fällen Zirkoniumhydroxyd. J. MERRIT MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 826).

a) *Mit Alkylaminen.* α) *Mit Methylamin.* $ZrCl_4,4CH_3NH_2$. — Man führt die Dämpfe von Methylamin in $ZrCl_4$-Lsg. — Weißer flockiger Nd. MATTHEWS.

β) *Mit Äthylamin.* $ZrCl_4,4C_2H_5NH_2$. — Analog α). MATTHEWS (a. a. O., 827).

α)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden	
Zr	25.41	25.62	25.65
Cl	39.82	39.36	39.53
N	16.18	15.95	

β)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Zr	21.96	22.08
Cl	34.42	34.26
N	10.79	10.89

γ) *Mit Propylamin.* $ZrCl_4,4C_3H_7NH_2$. — Entsprechend α). MATTHEWS (a. a. O., 829).

	Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Zr	19.33	19.55
Cl	30.30	30.10
N	11.96	11.80

b) *Mit Pyridin.* α) $ZrCl_4,2C_5H_5N$. — Aus Pyridin und $ZrCl_4$-Lsg. — Lichtgrau bis braun, ziemlich unbeständig in feuchter Luft. Kann nur unter wasserfreiem Ae. aufbewahrt werden. MATTHEWS (a. a. O., 834).

β) $2C_5H_5N.HCl,ZrCl_4$. *Pyridinchlorhydrat-Zirkoniumchlorid.* — Man sättigt A., der in der Kälte mit gasförmigem HCl abgesättigt wurde, am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mit überschüssigem $Zr(OH)_4$, leitet in die filtrierte Lsg. nochmals in der Kälte HCl ein und setzt zu dieser stark salzsauren Lsg. eine konz. Lsg. von Pyridinchlorhydrat. — Weißer, mikrokristallinischer Nd., der nach dem Waschen mit A. und dann mit Ae. ziemlich luftbeständig ist. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* 38, (1905) 812).

α)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden	β)	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
Zr	23.19	23.97	Zr	19.48	19.52
Cl	36.35	35.64	Cl	45.70	46.12
N	7.18	6.83	N	6.01	6.12

c) *Mit Anilin und Homologen.* α) $ZrCl_4,4C_6H_5NH_2$. — Man fügt Anilin zu $ZrCl_4$-Lsg. und wäscht den grauen Nd. mit wasserfreiem Ae. — Scheint beim Trocknen beständig zu sein. MATTHEWS (a. a. O., 830).

β) $ZrCl_4,4C_7H_9N$. — Darst. wie bei α). MATTHEWS (a. a. O., 832).

α)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden		β)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Zr	14 98	14.83	15.06	Zr	13.72	13.06
Cl	23.49	23.25	23.32	Cl	21.50	21.26
N	9.27	9,19	9.15	N	8.48	8.74

d) *Mit β-Naphtylamin.* $ZrCl_4,2C_{10}H_9N$. — Man fügt eine Lsg. von Naphtylamin in wasserfreiem Ae. zu einer $ZrCl_4$-Lsg. — Graubrauner Nd. MATTHEWS (a. a. O., 836).

	Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Zr	17.47	18.00
Cl	27.38	27.70
N	5.41	5 01

e) *Mit Chinolin.* α) $ZrCl_4,2C_9H_7N$. — Darst. und Eigenschaften wie bei b, α). MATTHEWS (a. a. O., 835).

β) $2C_9H_7N.HCl,ZrCl_4$ *Chinolinchlorhydrat-Zirkoniumchlorid..* — Entsteht wie b, β). — Mikrokristallinisch, etwas weniger luftbeständig. ROSENHEIM u. FRANK.

α)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden	β)	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
Zr	18.47	19.17	Zr	15.12	15.59
Cl	28.94	28.12	Cl	35.48	36.88
N	5.72	5.45	N	4.67	5.05

J². *Von Zirkoniumtetrabromid.* a) *Mit Äthylamin.* $ZrBr_4,4C_2H_5NH_2$. — Man fügt zu trocknem $ZrBr_4$ Äthylamin und wäscht mit Ae. — Weiß. MATTHEWS (a. a. O., 841).

	Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Zr	15.36	15.92
Br	54.12	54.75

b) *Mit Pyridin.* α) $ZrBr_4,2C_5H_5N$. — Darst. wie bei a). — Braun. MATTHEWS (a. a. O., 842).

β) $2C_5H_5N.HBr,ZrBr_4$. *Pyridinbromhydrat-Zirkoniumbromid.* — Entsteht aus alkoh. HBr analog J^1,b,β). — Sehr unbeständig, zersetzt sich an der Luft sofort unter Abgabe von HBr. ROSENHEIM u. FRANK.

α)	Berechnet	MATTHEWS Gefunden	β)	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden
Zr	15.95	16.24	Zr	12.49	14.23
Br	56.22	55.82	Br	65.15	60.81
			N	3.8	4.41

c) *Mit Anilin.* $ZrBr_4,4C_6H_5NH_2$. — Darst. analog a). — Bräunlich. MATTHEWS (a. a. O., 841).

	Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Zr	11.46	11.62
Br	40.83	40.47

J^3. *Von Zirkoniumtetrajodid.* a) *Mit Äther.* $ZrJ_4,4(C_2H_5)_2O$? — Man löst wasserfreies ZrJ_4 in absol. Ae. A. STÄHLER u. B. DENK (*Ber.* **37**, (1904) 1138). Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verb. bringt man in eine mit einem Wasserstoffapparat verbundene Saugflasche einige ccm absol. A., saugt nach Zugabe von etwa $1^1/_2$ g ZrJ_4 sofort auf ein Filtrierrohr im H-Strom ab und wäscht einige Male mit absol. Ae. aus. — Gelbe an der Luft rauchende, sehr unbeständige Kristalle. An der Luft in wenigen Minuten Zers. unter Braunfärbung. Im Schießrohr nach zweistündigem Schütteln ebenfalls Zers. L. in Ae., in W. mit lebhafter Rk. STÄHLER u. DENK (*Ber.* **38**, (1905) 2617).

	Berechnet	STÄHLER u. DENK Gefunden
Zr	10.14	9.79
J	56.75	57.34

Wegen der großen Zers. gab die Best. von C und H kein zufriedenstellendes Resultat. STÄHLER u. DENK.

b) *Mit Äthylamin.* — Man digeriert einige Zeit unter Umschütteln ZrJ_4 mit Äthylamin. — Unter heftiger Erwärmung Addition von etwa 6 Mol. Äthylamin. Es konnte nur ein annäherndes Analysenergebnis erzielt werden. A. STÄHLER u. B. DENK (*Ber.* **38**, (1905) 2617).

J^4. *Von Zirkoniumrhodanid.* a) *Mit Pyridinrhodanid.* $2C_5H_6N.HSCN,Zr(SCN)_6$. — Aus einer Lsg. von Zirkoniumhydroxyd in abs. alkoh. HSCN bei Zusatz von Pyridinrhodanid. — Gelblichweißer kristallinischer Nd.; außerordentlich unbeständig; zerfließt an der Luft und zersetzt sich unter Polymerisation der Rhodanwasserstoffsäure. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **40**, (1907) 806).

b) *Mit Chinolinrhodanid.* $2C_9H_8N_2.HSCN,Zr(SCN)_6$. — Darst. und Eigenschaften wie bei a). ROSENHEIM u. FRANK.

a)	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)	b)	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
Zr	15.15	14.12	Zr	12.98	13.32
N	18.74	18.82	N	16.01	15.35
SCN	58.13	61.21	SCN	49.83	50.98

ZIRKONIUM UND KALIUM.

I. Kaliumzirkonate. A. *Gewöhnliche.* — Beim Aufschließen des Zirkons mit K_2CO_3 im Gasschmelzofen und Auslaugen der Schmelze mit W. bleibt ein dem Natriumzirkonat entsprechendes kristallinisches Kaliumzirkonat, welches durch HCl zersetzbar ist. AD. KNOP (*Ann.* **159**, (1871) 44). Nach OUVRARD (*Compt. rend.* **112**, 1444; *C.-B.* **1891** II, 248) gibt die Schmelze von ZrO_2 mit K_2CO_3 nur kristallisiertes Oxyd. — Getrocknetes $Zr(OH)_4$ wird beim Schmelzen

mit K_2CO_3 in 10 Stunden nur zu ½% angegriffen. — Zirkoniumphosphat mit Alkalikarbonat geschmolzen gibt nach HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **102**, 1017; *C.-B.* **1886**, 468) ein kristallisiertes unl. Alkalizirkonat. — Zirkoniumoxyd gibt nach dem Glühen mit KOH einen Teil des KOH an W. ab und bleibt mit einem anderen Teil desselben verbunden, in Säuren l. geworden, zurück. BERZELIUS. — Beim Schmelzen mit der vierfachen Menge KOH werden 45% bis 75% des Zr in ein in W. unl., in Säuren l. Zirkonat mit 14% bis 22% K_2O überführt. Die Verb. ist offenbar ein Polyzirkonat $K_2O,(ZrO_2)_{3\ bis\ 5}$. (Ber. für $K_2O,(ZrO_2)_3$: 20.43% K_2O; für $K_2O,(ZrO_2)_5$: 13.26% K_2O.) Behandelt man diesen Körper mit Essigsäure, so bleibt eine Substanz von der ungefähren Zus. $K_2O,(ZrO_2)_3$. VENABLE u. CLARKE (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 434; *C.-B.* **1896** II, 11). — Durch Schmelzen mit KCl (eine von HIORTDAHL und von OUVRARD bei der Darst. von Erdalkalizirkonaten angewendete Methode) können keine Kaliumzirkonate erhalten werden. VENABLE u. CLARKE. — Der durch Fällung von Zirkoniumlösungen mit KOH entstehende Nd. enthält nach dem Glühen 3.11% KOH, HERMANN, bis 4%. VENABLE u. CLARKE. Er ist weißer, weniger durchscheinend und matter als reines Hydroxyd, zeigt beim Glühen keine Lichterscheinung und verhält sich gegen Säuren wie reines Hydroxyd. HERMANN. Das Alkali läßt sich langsam, aber vollständig auswaschen. VENABLE u. CLARKE. — KOH löst ZrO_2,H_2O in nicht ganz unerheblichen Mengen, so daß ein Zirkonat in der Lsg. anzunehmen ist. Es löst 1 l 50%ig. wss. KOH 2.3 g ZrO_2; 33%ig. 0.9 g; 25%ig. 0.75 g; 12%ig. 0.09 g. Beim Verdünnen mit W. und beim Zusatz von Säuren fällt alkalihaltiges Zirkoniumhydroxyd aus. VENABLE u. CLARKE.

B. *Kaliumperzirkonat.* $K_4Zr_2O_{11},9H_2O$. — Aus einer Lsg. von frisch gefälltem Zirkoniumperoxydhydrat in einem Gemisch von 2%ig wss. H_2O_2 mit 20%ig. NaOH durch Versetzen mit dem doppelten Vol. A. als flockiger, klebriger Nd.; nach dem Waschen mit A. und Ae. lockeres Pulver. — Entwickelt mit verdünnter H_2SO_4 Wasserstoffperoxyd, mit konz. ozonhaltigen Sauerstoff. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 378).

	Berechnet	PISSARJEWSKY Gefunden
K_2O	30.17	28.27
ZrO_2	36.40	35.55
akt. O	11.83	11.60

II. Kaliumzirkoniumsulfate. A. *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Die Substanzen dieser Rubrik sind vermutlich zum großen Teil Gemische.

a) Schmelzendes $KHSO_4$ löst ZrO_2 zu einem während des Schmelzens völlig klaren Gemisch. Enthält es einen großen Überschuß von $KHSO_4$, so löst sich die Schmelze völlig in W., andernfalls zieht W. $KHSO_4$ aus und hinterläßt als Rückstand das kaliumhaltige Salz c). BERZELIUS. B. FRANZ (*Ber.* **3**, 58; *J. B.* **1870**, 329), welcher die Schmelze mit verd. H_2SO_4 auskochte, erhielt basisches Zirkoniumsulfat, $3ZrO_2,SO_3$, als Rückstand. Vgl. Darst. des Zirkoniumoxyds.

b) Wird 1 T. ZrO_2 mit 5 T. $KHSO_4$ geschmolzen, hierauf mit überschüssiger H_2SO_4 versetzt, damit bis zum Verdampfen der meisten H_2SO_4 erhitzt und nach völligem Erkalten 24 Stunden mit viel k. W. übergossen hingestellt, so löst das W. etwa ⅔ der M., während der Rest in zusammenhängenden Krusten ungelöst bleibt. Aus der Lsg. scheidet sich ein leichtes Kristallpulver ab, das, da es durch W. zersetzt wird, durch Pressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreit und bei 100° getrocknet wird. WARREN (*Pogg.* **102**, 449; *J. B.* **1857**, 158).

Kristallpulver	Berechnet von KRAUT		WARREN 1.	WARREN 2.
$2K_2O$	188	11.45	10.43	11.83
$6ZrO_2$	732	44.58	45.53	43.50
$7SO_3$	560	34.11	33.86	35.65
$9H_2O$	162	9.86		
$2K_2O,6ZrO_2,7SO_3,9H_2O$	1642	100.00		

Krusten	Berechnet von KRAUT		WARREN
$3K_2O$	282	20.58	21.61
$3ZrO_2$	366	26.72	26.31
$7SO_3$	560	40.88	42.76
$9H_2O$	162	11.82	
$3K_2O,3ZrO_2,7SO_3,9H_2O$	1370	100.00	

Vielleicht sind beide Salze Gemenge, die Krusten von dem für sich nicht bekannten Doppelsalz $2K_2SO_4,Zr(SO_4)_2,4H_2O$ mit $3ZrO_2,2SO_3,12H_2O$. KRAUT.

c) Aus neutralen Zirkoniumsalzen schlägt überschüssiges K_2SO_4, in Kristallen oder als gesättigte Lsg. angewandt, allmählich Zr völlig als kristallinisches basisches Doppelsalz nieder, während K_2SO_4, zum Teil in saures Salz verwandelt, in Lsg. bleibt. Bei überschüssiger Säure bleibt ein Teil des Zr gelöst, der beim Neutralisieren mit KOH noch niederfällt. Derselbe Nd. entsteht beim Vermischen von $Zr(SO_4)_2$ mit irgendeinem Kaliumsalz. BERZELIUS. — Dieses Salz scheint $3ZrO_2,SO_3$ zu sein, aber enthält außerdem eine kleine Menge K_2SO_4. BERZELIUS. HERMANN. Swl. in W.; wird durch K_2SO_4 aus der Lsg. gefällt; ziemlich ll. in Säuren, wenn es nur wenig mit W. gewaschen ist, besonders in der Wärme. Ist es völlig ausgewaschen, mit W. oder mit der Fl., aus der es gefällt wurde, gekocht, so ist es in W. und Säuren fast unl. und löst sich erst in viel konz. Säure. Durch Glühen wird es unl. in kochender H_2SO_4, durch Schmelzen mit KOH nur unvollkommen l. in Säuren. Schmelzen mit $KHSO_4$ regeneriert das ursprüngliche Doppelsalz. Wss. NH_3 und K_2CO_3 zersetzen unvollständig. Ammoniumkarbonat löst; aus der Lsg. wird es beim Kochen in Säuren unl. wieder abgeschieden. BERZELIUS. HERMANN erhielt durch Vermischen von konz. Zirkoniumsalz mit kochendem konz. K_2SO_4 weiße Flocken, die (nach Abzug von K_2SO_4, KRAUT) auf 100 T. ZrO_2 22.62 SO_3 enthalten (ber. für $3ZrO_2 : SO_3 = 100 : 21.86$). Sie lösen sich nicht in wss. K_2SO_4 und werden durch Auswaschen mit W. unter B. eines säurereicheren l. und eines säureärmeren unl. Salzes zersetzt. — WARREN erhielt durch Fällen von verd. neutralem wss. Zirkoniumsulfat mit $KHSO_4$ das unter b) erwähnte Kristallpulver (Anal. 2). Als er neutrales Zirkoniumsulfat mit einer gesättigten Lsg. von neutralem K_2SO_4 fällte und den Nd. mit k. W. wusch, wobei er sich bis auf wenig weißes Pulver löste, schied das an K_2SO_4 arme Filtrat im Laufe von 2 bis 3 Tagen viel kristallinischen Nd. aus, der, mit k. W. gewaschen, bei 100° 59.19% ZrO_2, 2.62 K_2O, 21.65 SO_3, 16.54 H_2O (Verlust) enthielt. WARREN. — Je nachdem man kristallisiertes neutrales Zirkoniumsulfat (1 Mol.) mit 1 Mol. (ber. 100 : 49.27 T.), 2 oder 4 Mol. K_2SO_4 in wss. Lsg. zusammenbringt, erhält man: α) bei Anwendung von 10 g $Zr(SO_4)_2,4H_2O$, 5 g K_2SO_4 (1 : 1 Mol.) und 600 ccm W. nach dem Einengen in der Luftleere einen halbkristallinischen Niederschlag. — β) Aus 1 Mol. $Zr(SO_4)_2$ und 2 Mol. K_2SO_4 einen ähnlichen Niederschlag. — γ) Durch Kochen von 10 g $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ mit 20 g K_2SO_4 (1 : 4 Mol.) in 800 ccm betragender Lsg. einen feinkörnigen, etwas schleimigen Nd., nach dem Trocknen gummiartig. — δ) Bei denselben Salzmengen, aber 1750 ccm W., nach mehrtägigem Stehen mkr. Kristalle. PAYKULL. — Diese Salze zeigen nach dem Auspressen nachstehende Zus.:

	Berechnet für:		PAYKULL Gefunden			
	$K_2O,4ZrO_2,3SO_3,12H_2O$	$K_2O,2ZrO_2,3SO_3,14HO_2$	α)	β)	γ)	δ)
K_2O	9.06	11.32	7.38	10.20	9.20	9.92
ZrO_2	47.01	29.40	41.59	38.82	47.80	31.19
SO_3	23.12	28.92			23.25	27.95

B. *Basisches.* $K_2Zr_2O_3(SO_4)_2,8H_2O$. — Entsteht, wenn man eine wss. 10 bis 20%ige Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ in der Kälte mit einer gleich konzentrierten Lsg. von K_2SO_4 versetzt. — Feiner kristallinischer Nd. Wird in W. in der Kälte leicht hydrolysiert, muß daher bei mittlerer Temp. aus verd. Lsg. von K_2SO_4 umkristallisiert werden. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **38**, 814; *C.-B.* **1905** I, 854; *Ber.* **40**, 803; *C.-B.* **1907** I, 1020).

	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
K	12.17	12.81
Zr	28.18	28.88
SO_4	29.84	29.21

C. *Normales.* $2K_2SO_4,Zr(SO_4)_2,3H_2O$. Bzw. *Kaliumsalz der Zirkoniumschwefelsäure.* $Zr(SO_4K)_4,3H_2O$. — Kristallisiert aus einer stark sauren Lsg. von $KHSO_4$, die in der Siedehitze mit frisch gefälltem $Zr(OH)_4$ abgesättigt wurde. — Blättchen, ll. in Wasser. ROSENHEIM u. FRANK.

		ROSENHEIM u. FRANK
K	22.78	23.37
Zr	13.28	13.25
SO_4	56.06	55.40
H_2O	7.88	
$K_4Zr(SO_4)_4,3H_2O$	100.00	

III. Kalium, Zirkonium und Halogene. A. *Kaliumzirkoniumfluoride.* a) *Allgemeines.* — Je nachdem man entweder 1. in überschüssiges wss. Zirkoniumfluorid KFl tropft, oder 2. umgekehrt zu überschüssigem KFl konz. wss. Zirkoniumfluorid hinzufügt, werden die beiden Salze c) und d) erhalten. In beiden Fällen entsteht ein Nd., dessen Lsg. in h. W. Kristallkörner liefert. Sie verändern sich nicht in der Glühhitze, scheiden mit Kalium Zr ab und lösen sich viel reichlicher in h. als in k. Wasser. Berzelius. Man erhält aus den einfachen Salzen, falls ein großer Überschuß von $ZrFl_4$ vorhanden ist, Salz b), bei viel überschüssigem KFl Salz d), bei mittleren Verhältnissen c); in dieses Salz gehen auch die beiden anderen beim Umkristallisieren über. Marignac.

b) $KFl,ZrFl_4,H_2O$. — Monoklin prismatisch; schlecht ausgebildete kurze Prismen mit den Formen m{110}, b{010}, c{001}, w{11$\bar{1}$}. Die Winkelwerte schwanken innerhalb mehrerer Grade. (110) : (1$\bar{1}$0) = 48°18′ (ber.); (001) : (110) = 46° bis 50°; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 62° bis 66°; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 59° bis 62°; (110) : (11$\bar{1}$) = 69°10′ (ber.); (001) : (10$\bar{1}$) = 60°1′ (ber.). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 272). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 543). Verliert sein W. bei 100°, später entweicht HFl. Die wss. Lsg. braust nicht mit Ammoniumkarbonat auf. Marignac.

			Marignac
K	39	16.11	15.42
Zr	90	37.19	36.73
5Fl	95	39.26	
H_2O	18	7,44	7.47
$KFl,ZrFl_4,H_2O$	242	100.00	

c) $2KFl,ZrFl_4$. — Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.5717 : 1 : 0.6063. Meist lange dünne Prismen von m{110}, b{010}, am Ende o{111}, k{021}, t{041}, selten g{011}, r{101}, c{001} u. a. (110) : (1$\bar{1}$0) = 59°30′; (041) : (04$\bar{1}$) = 44°49′; (021) : (02$\bar{1}$) = *79°1′; (011) : (01$\bar{1}$) = 62°28′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *45°10′; (111) : ($\bar{1}$11) = 84°26′; (111) : (11$\bar{1}$) = 78°35′; (001) : (101) = 46°42′; (110) : (021) = 67°29′; (111) : (021) = 45°38′. Marignac (a. a. O., 301). Vgl. a. Groth (a. a. O., 486). Schmilzt bei Rotglut zum Teige, der an feuchter Luft HFl abgibt. 100 T. W. lösen bei 2° 0.781 T., bei 15° 1.41 T., bei 19° 1.69 T., bei 100° 25.00 T. Die h. gesättigte Lsg. gesteht beim Erkalten. Marignac.

d) $3KFl,ZrFl_4$. — Bildung s. a. Behrens (*Mikrochem. Analyse* **1895**, S. 91). — Regulär. Kleine Oktaeder und Würfeloktaeder. Marignac.

	c)		Berzelius	Marignac		d)		Berzelius	Marignac
2K	78	27.66	26.97	27.50	3K	117	34.41	33.74	34.10
Zr	90	31.91	32.33	31.19	Zr	90	26.47	27.14	26.42
6Fl	114	40.43			7Fl	133	39.12		
$2KFl,ZrFl_4$	282	100.00			$3KFl,ZrFl_4$	340	100.00		

B. *Kaliumzirkoniumchlorid.* — Durch Vereinigung der wasserfreien Chloride in der Hitze. Mats Weibull (*Acta Univ. Lund.* [II] **18**, (1881/82) V, 34).

IV. Kaliumzirkoniumphosphate. A. $K_2O,4ZrO_2,3P_2O_5$. Aus einer Kaliummetaphosphatschmelze, der ZrO_2, $ZrCl_4$ oder $Zr_3(PO_4)_4$ bis zur Sättigung zugesetzt ist, nach dem Erkalten, nachdem überschüssiges Kaliumphosphat und lösliche Doppelsalze durch angesäuertes W. entfernt sind. — Kristallinisches Pulver, anscheinend hexagonal-rhomboedrisch; D. 3.18. Unl. in einfachen Säuren und in Königswasser. Troost u. Ouvrard (*Compt. rend.* **102**, 1422; *C.-B.* **1886**, 594).

B. K_2O,ZrO_2,P_2O_5. — Aus geschmolzenem $K_4P_2O_7$ wie a), oder aus K_2HPO_4, wenn dieser Schmelze KCl zugefügt wird. Auch in der Pyrophosphat-

schmelze wirkt ein Zusatz von KCl günstig. — Kristallinisches Pulver aus hexagonalen Lamellen. D. 3.076. L. nur in h. konz. HNO_3. TROOST u. OUVRARD.

A.		TROOST u. OUVRARD
K_2O	9.30	9.17
ZrO_2	48.42	48.79
P_2O_5	42.28	42.06
$K_2O,4ZrO_2,3P_2O_5$	100.00	100.02

B.		TROOST u. OUVRARD
K_2O	26.26	26.30
ZrO_2	34.08	33.93
P_2O_5	39.66	39.69
K_2O,ZrO_2,P_2O_5	100.00	99.89

C. *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Aus der Schmelze von b) entsteht zu gleicher Zeit ein anderes unl. Doppelphosphat in kleinen tetraedrischen Kristallen, das nicht näher untersucht ist. TROOST u. OUVRARD.

V. Kalium, Zirkonium und Kohlenstoff. A. *Kaliumzirkoniumkarbonat.* — $Zr(OH)_4$ löst sich nicht in wss. K_2CO_3, frisch gefälltes Zirkoniumkarbonat löst sich sehr langsam, außer wenn man ein Zirkoniumsalz in überschüssiges K_2CO_3 eintropft. BERZELIUS. S. Zirkoniumsalze.

B. *Kaliumzirkoniumoxalate.* a) *Normales.* $2K_2C_2O_4,Zr(C_2O_4)_2$. — Aus der Lsg. von $Zr(OH)_4$ oder basischem Zirkoniumoxalat in wss. $K_2C_2O_4$ sind unter nicht näher festgestellten Bedingungen folgende Verbb. kristallinisch erhalten worden:

α) Mit 4 Mol. H_2O. — Matte Kristalle, nach BEHRENS anscheinend rhombisch. Beim Umkristallisieren entsteht β). PAYKULL; BEHRENS; MANDL.

β) Mit 5 Mol. H_2O. — Schön ausgebildete monokline Prismen. Schwach komplex: das Zr wird aus der Lsg. durch NH_3, nicht aber durch Pyridin (in der Kälte oder bei kurzem Erhitzen) gefällt. MANDL; s. a. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **40**, 807; *C.-B.* **1907** I, 1020).

α)	Berechnet von MANDL	PAYKULL (Mittel)	MANDL
K_2O	28.09		27.94
ZrO_2	18.28	18.37	18.59
C_2O_3	42.90	41.96	42.98
H_2O	10.73	11.43	
$K_4Zr(C_2O_4)_4,4H_2O$	100.00		

β)		MANDL
K_2O	27.36	27.05
ZrO_2	17.80	18.02
C_2O_3	41.79	41.79
H_2O	13.05	13.06
$K_4Zr(C_2O_4)_4,5H_2O$	100.00	99.92

b) *Saures.* — Nach VENABLE u. BASKERVILLE $2K_2C_2O_4,2Zr(C_2O_4)_2,H_2C_2O_4,8H_2O$. Auch PAYKULL hat ein ähnlich zusammengesetztes Salz erhalten. [Vielleicht liegen Gemische vor. JAC.]

C. *Kaliumzirkoniumtartrate.* — $Zr(OH)_4$ ist in wss. Weinsäure und Kaliumditartrat nur swl.; ll. dagegen ist das $Zr(CO_3)_2$.

a) $K_4Zr_3(H_2C_4O_6)_4,8H_2O$. — Eine Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in wss. Kaliumditartrat trocknet über H_2SO_4 zu einer aus mkr. monoklinen Kristallen bestehenden M. obiger Zus. ein. MANDL; s. dazu ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **40**, 808; *C.-B.* **1907** I, 1020).

b) $K_2ZrO,2H_4C_4O_6,3H_2O$. — 1. Aus einer mit Weinsäure (2 Mol.) versetzten Lsg. von $Zr(NO_3)_4$ (1 Mol.), die mit KOH (4 Mol.) abgesättigt wird, bis ein dauernder Nd. entsteht, scheidet sich beim Eindampfen zuerst KNO_3, dann diese Verb. ab. — 2. Aus einer Lsg. von Zirkoniumtartrat in der zur Lsg. gerade notwendigen Menge KOH nach Einengen zur Sirupkonsistenz. — Kleine weiße Nadeln, ll. in Wasser. ROSENHEIM u. FRANK.

	Berechnet	ROSENHEIM u. FRANK Gefunden (Mittel)
K	14.61	14.42
Zr	17.86	18.33
H	3.45	3.17
C	17.98	17.82

ZIRKONIUM UND RUBIDIUM.

A. *Rubidiumzirkoniumsulfat.* $Rb_2Zr_2O_3(SO_4)_2,15H_2O$. — Entsteht aus einer wss. Lsg. der Komponenten in der Kälte. — Gut ausgebildete Kristalle; in W. stark hydrolysiert. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **38**, 815; *C.-B.* **1905** I, 854; *Ber.* **40**, 803; *C.-B.* **1907** I, 1020).

		ROSENHEIM u. FRANK (Mittel)
Rb	19.81	18.98
Zr	21.04	20.49
SO_4	22.28	23.10
$O + H_2O$	36.87	
$Rb_2Zr_2O_3(SO_4)_2,15H_2O$	100.00	

B. *Rubidiumzirkoniumfluoride.* — Aus wss. $Zr(SO_4)_2$ erhält man bei Ggw. von NH_4Fl und HCl durch RbCl zwei Salze: a) Rb_2ZrFl_6, rechtwinklige Prismen; b) Rb_3ZrFl_7, stark lichtbrechende Oktaeder. BEHRENS (*Mikrochem. Analyse* **1895**, 91).

ZIRKONIUM UND CÄSIUM.

A. *Cäsiumzirkoniumsulfat.* $Cs_2Zr_2O_3(SO_4)_2,11H_2O$. — Aus der Lsg. der Komponenten. ROSENHEIM u. FRANK.

		ROSENHEIM u. FRANK Mittel
Cs	30.02	30.45
Zr	20.49	20.60
SO_4	21.70	23.83
$O + H_2O$	27.79	
$Cs_2Zr_2O_3(SO_4)_2,11H_2O$	100.00	

B. *Cäsiumzirkoniumfluoride.* — Aus der Lsg. der Komponenten entstehen je nach den Mengenverhältnissen drei Salze. WELLS u. FOOTE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 434).

a) $2CsFl,3ZrFl_4,2H_2O$. — Bei sehr großem Überschuß von $ZrFl_4$. — Sehr kleine Kristalle, die auf polarisiertes Licht wirken. Wl. Zersetzt sich beim Umkristallisieren teilweise zu b). WELLS u. FOOTE.

		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Cs	31.74	31.30
Zr	32.22	32.96
Fl	31.74	30.76
H_2O	4.30	4.18
$2CsFl,3ZrFl_4,2H_2O$	100.00	99.20

b) $CsFl,ZrFl_4,H_2O$. — Monokline Kristalle, die in der Richtung der b-Achse etwas verzerrt sind. Unzersetzt umkristallisierbar. WELLS u. FOOTE.

		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Cs	39.49	38.44
Zr	26.94	27.15
Fl	28.22	27.38
H_2O	5.35	5.73
$CsFl,ZrFl_4,H_2O$	100.00	98.70

c) $2CsFl,ZrFl_4$. — Entsteht, wenn CsFl im Überschuß vorhanden ist, selbst bei nur geringen Mengen $ZrFl_4$. — Ziemlich große hexagonale Tafeln

mit negativer Doppelbrechung. Unzersetzt umkristallisierbar. WELLS u. FOOTE.

		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Cs	52.60	55.46
Zr	19.15	19.15
Fl	24.25	22.74
H_2O		1.20
Cs_2ZrFl_6	100.00	98.55

ZIRKONIUM UND LITHIUM.

A. *Lithiumzirkonate.* — ZrO_2 zersetzt geschmolzenes Li_2CO_3 unter starker Entw. von CO_2. Aus der Schmelze kristallisiert jedoch nur ZrO_2.

a) $Li_2O,2ZrO_2$. — Durch Schmelzen von LiOH mit ZrO_2 und Behandeln der Schmelze mit W. und Essigsäure. VENABLE u. BASKERVILLE.

b) Li_2O,ZrO_2. — Schmilzt man LiCl mit ZrO_2 oder Zirkon einige Stunden und extrahiert die langsam erkaltete M. mit W., so hinterbleiben abgeplattete Prismen mit longitudinaler Auslöschung. Ll. in Säuren. OUVRARD (*Compt. rend.* **112**, 1444; *C.-B.* **1891** II, 248). VENABLE u. CLARKE konstatierten nur geringe Einw. von schmelzendem LiCl auf ZrO_2.

a)		VENABLE u. BASKERVILLE
Li_2O	10.87	10.99
ZrO_2	89.13	89.11
$Li_2O,2ZrO_2$	100.00	100.10

b)		OUVRARD
Li_2O	19.74	19.29
ZrO_2	80.26	80.17
Li_2O,ZrO_2	100.00	99.46

B. *Lithiumzirkoniumfluoride.* — Aus der Lsg. der Komponenten kristallisieren je nach den Mengenverhältnissen zwei Salze. WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, 466; *C.-B.* **1897** II, 94).

a) Li_2ZrFl_6. — Aus Lsgg., in denen 0.7 bis 2 T. LiFl auf 20 T. $ZrFl_4$ kommen. — Hexagonale Kristalle. Kombination eines Prismas mit Pyramide und selten der Basis. Beim Umkristallisieren entsteht b). WELLS u. FOOTE.

b) $Li_4ZrFl_8,{}^2/_3H_2O$. — Aus Lsg., in denen 5 bis 7 T. LiFl auf 20 T. $ZrFl_4$ vorhanden sind. — Kristallinische Krusten, meist etwas vermischt mit a). Beim Umkristallisieren fällt LiFl. WELLS u. FOOTE.

a)		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Li	6.42	6.21
Zr	41.28	41.72
Fl	52.30	51.62
Li_2ZrFl_6	100.00	99.55

b)		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Li	9.93	9.67
Zr	31.91	33.17
Fl	53.90	53.16
H_2O	4.26	4.70
$Li_4ZrFl_8,{}^2/_3H_2O$	100.00	100.70

ZIRKONIUM UND NATRIUM.

I. Natriumzirkonate. A. *Gewöhnliche.* — ZrO_2 verhält sich gegen (schmelzendes) NaOH und gegen (wss.) Na_2CO_3 wie gegen KOH und K_2CO_3. BERZELIUS. — 100 T. ZrO_2, mit 80.05 Na_2CO_3 (1 Mol. = 86.88 Na_2CO_3) 9 Stunden über dem einfachen Bunsenbrenner zum Dunkelrotglühen erhitzt, entwickeln 33.50 T. oder sämtliches CO_2 (ber. 23.33) und geben die kristallinische, an der Luft langsam feucht werdende Verb. Na_2O,ZrO_2, welche durch W. unter B. von NaOH

und Abscheidung von amorphem Zirkoniumoxyd (99.03% des angewandten) zersetzt wird. — Wendet man einen Überschuß von Na_2CO_3 an (100 ZrO_2, 423.8 Na_2CO_3), so entsteht schließlich die Verb. $2Na_2O,ZrO_2$. Der Verlust an CO_2 beträgt schon nach sechsstündigem Erhitzen auf Dunkelrotglut 1 Mol., und weiter, wenn das Erhitzen dauerte bei

Dunkelrot-	Hellrot-	Gelb-	Weißglut
23	$5^1/_2$	$5^1/_2$	6 Stunden
44.35	51.85	53.3	70.04 CO_2 für 100 T. ZrO_2,
oder für 1 Mol. ZrO_2			
1.20	1.41	1.45	1.92 Mol. CO_2,

mit Berücksichtigung des Verlustes, den das Na_2CO_3 beim Erhitzen für sich erleiden würde. — Wenn man die Verb. $2Na_2O,ZrO_2$ mit W. behandelt (1), oder gepulverten Zirkon mit überschüssigem Na_2CO_3 schmilzt und die Schmelze mit salzsaurem W. zersetzt (2), erhält man wasserhaltiges Natriumzirkonat als Kristallpulver, das aus verwachsenen hexagonalen Tafeln besteht. Gef. für (1) 80.60% ZrO_2, 17.04 H_2O, für (2) 5.40 Na_2O, 78.54 ZrO_2, 16.89 H_2O (berechnet von Kraut für Na_2O, $8ZrO_2$, $12H_2O$: 4.94, 77.83, 17.23). Hiortdahl. — Auch nach Scheerer (*Pogg.* **59**, 481; *Berz. J. B.* **24**, (1843) 106) und Hermann ist das beim Schmelzen von Zirkon mit Na_2CO_3 und Auslaugen mit W. bleibende Pulver Natriumzirkonat. Nach anderen enthält es auch Kieselsäure. S. Natriumzirkoniumsilikat. Nach Levy u. Bourgeois (*Compt. rend.* **94**, (1882) 812) erhält man dabei Natriumzirkonat in kleinen Rhomboedern neben sehr viel kristallisiertem ZrO_2. — Über die Rk. von Zirkoniumphosphat mit Alkalikarbonat s. u. „Zirkonium und Kalium, I". — Natriumzirkonat erhitzt sich beim Übergießen mit HCl, schwillt stark an und löst sich bei Zusatz von Wasser. Scheerer. Es wird nach Hermann durch HCl wenig angegriffen, aber durch Erhitzen mit H_2SO_4 und gleichviel W. zersetzt. Beim Glühen des getrockneten Hydroxyds mit der vierfachen Menge Na_2CO_3 wird in 3 bis 8 Stunden bis zu 8% des ZrO_2 in ein in W. unl., in HCl l. Natriumzirkonat mit einem Gehalt von 24% bis 42% Na_2O und 58% bis 76% ZrO_2 übergeführt. — Beim Schmelzen mit NaOH werden 40% bis 60% angegriffen. Das Prod. enthält 6.7% bis 7.8% Na_2O, entsprechend der Verb. Hiortdahls, die, auf Trockensubstanz berechnet, 6.49% Na_2O enthält. Beim Behandeln mit Essigsäure wird Na_2O völlig herausgelöst. — Durch Schmelzen mit NaCl entsteht *kein* Zirkonat. — Über die alkalihaltigen Hydroxydniederschläge s. unter „Zirkonium und Kalium, I". — 1 l wss. NaOH löst bei 33% NaOH 2.45 g ZrO_2, bei 25% 1.2 g, bei 12% 0.5 g. Venable u. Clarke.

B. *Natriumperzirkonat.* $Na_4Zr_2O_{11},9H_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie bei dem Kaliumsalz. Pissarjewsky.

	Berechnet	Pissarjewsky Gefunden
Na_2O	22.41	21.57
ZrO_2	44.44	44.69
akt. O	13.54	13.3

II. **Natriumzirkoniumsulfat.** $2Na_2SO_4,Zr(SO_4)_2,4H_2O$. *Bzw. Natriumsalz der Zirkoniumschwefelsäure.* $Zr(SO_4Na)_4,4H_2O$. — Entsteht aus einer mit frisch gefälltem $Zr(OH)_4$ abgesättigten stark sauren Lsg. von $NaHSO_4$ in der Kälte. — Nadeln. Klar l. in W.; wird beim Kochen langsam hydrolysiert. Rosenheim u. Frank (*Ber.* **38**, 816; *C.-B.* **1905** I, 854; *Ber.* **40**, 803; *C.-B.* **1907** I, 1020).

		Rosenheim u. Frank
Na	14.44	14.11
Zr	14.22	14.51
SO_4	60.19	59.80
H_2O	11.15	
$Na_4Zr(SO_4)_4,4H_2O$	100.00	

III. Natrium, Zirkonium und Halogene. A. *Natriumzirkoniumfluoride.* a) $2NaFl,ZrFl_4$. — Entsteht, wenn 1 bis 2 T. NaFl zu 14 T. $ZrFl_4$ gefügt werden. — Sehr kleine Kristalle von hexagonalem Umriß. Enthalten W., das wahrscheinlich mechanisch eingeschlossen ist. Nicht unzersetzt umkristallisierbar. WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, 466; *C.-B.* **1897** II, 94).

		WELLS u. FOOTE
Na	18.40	18.41
Zr	36.00	36.21
Fl	45.60	
H_2O		0.50
Na_2ZrFl_6	100.00	

b) $5NaFl,2ZrFl_4$. — Wird durch Doppelzersetzung von NaCl mit den Doppelfluoriden von NH_4 oder aus den einfachen Salzen, doch schwierig in bestimmbaren Kristallen erhalten. Am besten verdunstet man bei 50° bis 60°, wobei anfangs Warzen auftreten, die erst bei wiederholtem Umkristallisieren ohne Änderung ihrer Zus. in die nachstehend beschriebenen Formen übergehen. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 2.108 : 1 : 1.516; β = 97°3′. Sehr kleine tafelige Kristalle nach c{001} mit m{110}, n{310}, o{111}, x{112}, s{201}, ρ{10$\bar{1}$}, σ{20$\bar{1}$}. Häufig Durchkreuzungszwillinge nach {401}(?) (110) : ($\bar{1}$10) = 51°6′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *98°16′; (001) : (111) = *56°50′; (001) : (110) = *86°58′; (001) : (201) = 50°30′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = 38°22′; (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 60°0′; (201) : (110) = 68°40′; (201) : (111) = 51°20′; (201) : (112) = 45°17′. Vgl. a. GROTH (*Chem. Krsyt.* **1**, (1906) 465). Verliert beim Rotglühen nicht an Gewicht. 100 T. W. lösen bei 18° 0.387, beim Sieden etwa 1.67 T. Salz. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 271). WELLS u. FOOTE.

	Berechnet von WELLS u. FOOTE	MARIGNAC (Mittel)	WELLS u. FOOTE (Mittel)
Na	21.23	21.06	21.12
Zr	33.22	32.95	33.59
Fl	45.57		
$5NaFl,2ZrFl_4$	100.02		

B. *Natriumzirkoniumchlorid.* $2NaCl,ZrCl_4$. — Wird nicht auf nassem Wege, aber durch Sublimation von $ZrCl_4$ über schmelzendem NaCl erhalten. PAYKULL. — Über die Erscheinungen in einer mit konz. wss. NaCl versetzten Lsg. von $ZrOCl_2$ s. RUER (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 87).

	Berechnet von KRAUT		PAYKULL
2Na	46	13.18	
Zr	90	25.79	24.49
6Cl	213	61.03	60.78
$2NaCl,ZrCl_4$	349	100.00	

IV. Natriumzirkoniumphosphate. — ZrO_2 löst sich in schmelzendem $(NH_4)NaHPO_4$ vor dem Lötrohr langsam; auch wird die Perle durch stoßweises Blasen oder durch Übersättigung beim Erkalten leicht trübe. BERZELIUS. Die Verbb. A), B) und C) sind *nicht* isomorph mit den entsprechenden des Thoriums. TROOST u. OUVRARD (*Compt. rend.* **105**, 30; *C.-B.* **1887**, 1015).

A. $Na_2O,4ZrO_2,3P_2O_5$. — 1. Wird ZrO_2 im Perrot'schen Ofen oder besser vor dem Gebläse zwei Stunden bei Weißglut mit Phosphorsalz geschmolzen, so bleibt nach dem Behandeln der Schmelze mit verd. HCl und nach dem Abschlämmen eines amorphen Teiles ein Kristallmehl. KNOP (*Ann.* **159**, (1871) 36). — 2. Geschmolzenes Natriummetaphosphat löst ZrO_2, $ZrCl_4$ und $Zr_3(PO_4)_4$ sehr langsam. Wenn man die erkaltete M. mit W. behandelt, bleibt das Salz zurück. TROOST u. OUVRARD. — Mkr., farblose, durchsichtige, rechtwinklige Parallelepipede mit glatten Flächen, welche auf das polarisierte Licht wirken. KNOP. WUNDER

(*J. prakt. Chem.* [2] 1, (1870) 475; 2, (1870) 211) hielt die Kristalle früher für tesseral, später bezeichnet er sie als tetragonale Kombinationen von Prisma und basischem Pinakoid. D. 3.12 bis 3.14. Beim Schmelzen mit K_2CO_3 bleibt kristallinisches ZrO_2; zweistündiges Schmelzen mit Borax bei Weißglut zersetzt nicht oder nur teilweise. A. KNOP. — Unl. in Königswasser. TROOST u. OUVRARD.

	Berechnet von KRAUT				A. KNOP			TROOST u. OUVRARD	
Na_2O	62	6.35							
$4ZrO_2$	488	50.00	51.18	50.85	47.21	48.88	50.80	51.07	50.20
$3P_2O_5$	426	43.65	47.26	43.66	43.66	48.64	43.52	45.12	43.55
$Na_2O,4ZrO_2,3P_2O_5$	976	100.00	98.44	94.51	90.87	97.52	94.32	96.19	93.75

Nach KNOP sind die Kristalle Zirkoniumphosphat, aber der bis zu 9% steigende Verlust deutet auf einen dritten Bestandteil, der wohl nur Na sein kann. Mit obiger Formel würde die Verb. dem Natriumphosphattitanat entsprechen. Außerdem mag einigen Proben Zirkoniumphosphat beigemengt sein. KRAUT.

B. $6Na_2O,3ZrO_2,4P_2O_5$. — Man löst $ZrCl_4$ unter Zusatz von NaCl in geschmolzenem $Na_4P_2O_7$ und laugt die Schmelze mit W. aus. — Hexagonale Lamellen, optisch zweiachsig; wirken schwach auf polarisiertes Licht. D. 2.88. L. in Säuren. TROOST u. OUVRARD.

		TROOST u. OUVRARD
Na_2O	28.50	
ZrO_2	27.99	27.54
P_2O_5	43.51	43.27
$6Na_2O,3ZrO_2,4P_2O_5$	100.00	

C. $4Na_2O,ZrO_2,2P_2O_5$. — Entsteht ebenso wie B), wenn man der Schmelze mehr NaCl zusetzt. — Energisch auf polarisiertes Licht wirkende Prismen mit longitudinaler Auslöschung. D. 2.43. L. in Säuren. TROOST u. OUVRARD.

		TROOST u. OUVRARD
Na_2O	37.90	
ZrO_2	18.64	18.72
P_2O_5	43.46	43.55
$4Na_2O,ZrO_2,2P_2O_5$	100.00	

V. Natrium, Zirkonium und Kohlenstoff. A. *Natriumzirkoniumoxalate.* a) $Na_4Zr(C_2O_4)_4$, 3 oder 4 H_2O. — Aus einer Lsg. von $Zr(OH)_4$ in Natriumdioxalat. PAYKULL.

		PAYKULL (Mittel)
Na_2O	21.09	19.16
ZrO_2	20.75	20.75
C_2O_3	48.98	48.51
H_2O	9.18	
$Na_4Zr(C_2O_4)_4,3H_2O$	100.00	

b) $3Na_2C_2O_4,Zr(C_2O_4)_2,H_2C_2O_4,5H_2O$. — Aus einer mit NaOH fast neutralisierten Lsg. von Zirkonhydroxyd in überschüssiger Oxalsäure. Man trocknet nach dem Waschen zwischen Fließpapier. — Kleine, harte, prismatische Kristalle. Wl. in Wasser. VENABLE u. BASKERVILLE.

Wasserfrei		VENABLE u. BASKERVILLE					
Na	18.19	18.14	17.46	17.75	18.14	18.19
Zr	11.93	12.59	12.66	12.78	12.59	12.71
C_2O_4	69.88	69.27	66.89	69.47	69.27	69.10
$3Na_2C_2O_4,Zr(C_2O_4)_2,H_2C_2O_4$	100.00	100.00	97.01	100.00		

Die beiden letzten Analysen sind von der aus W. umkristallisierten ersten Probe gemacht. Der Gehalt an W. schwankte zwischen 9.13% und 11.06% (ber. für 5 Mol. H_2O 10.62). VENABLE u. BASKERVILLE.

B. *Natriumzirkoniumtartrat.* — Über vergebliche Versuche, ein Doppelsalz darzustellen, s. ROSENHEIM u. FRANK (*Ber.* **40**, 808; *C.-B.* **1907** I, 1020).

ZIRKONIUM UND BARYUM.

A. *Baryumzirkonat.* BaO,ZrO_2. — 1. Durch Glühen von ZrO_2 mit $BaCl_2$ ziemlich schwierig. OUVRARD. — 2. Durch Zusammenschmelzen von $Ba(OH)_2$ mit ZrO_2 unter lebhafter Rk. VENABLE u. CLARKE. — Kristalle, die infolge von Rauheiten der Oberfläche opak sind. OUVRARD. Sehr feines Pulver, ll. in HCl. VENABLE u. CLARKE.

	Berechnet von VENABLE u. CLARKE	OUVRARD	VENABLE u. CLARKE
BaO	55.95	55.30	55.51
ZrO_2	44.05	44.06	44.49
$BaZrO_3$	100.00	99.36	100.00

B. *Baryumzirkoniumfluorid.* — Durch Eintragen von $BaCO_3$ in eine saure Lsg. von $ZrFl_4$ wird ein Gemenge von Baryumzirkoniumfluorid mit $BaFl_2$ erhalten. Fällt man wss. Kaliumzirkoniumfluorid mit $BaCl_2$, so entsteht sogleich ein unl. Nd. von der Formel $3BaFl_2,2ZrFl_4,2H_2O$, der vielleicht noch freies $BaFl_2$ enthält. MARIGNAC.

ZIRKONIUM UND STRONTIUM.

A. *Strontiumzirkonat.* SrO,ZrO_2. — 1. Durch Schmelzen von ZrO_2 mit $SrCl_2$ schwieriger als Calciumzirkonat (s. unten). — 2. Durch Glühen von ZrO_2 mit SrO und Behandeln der Schmelze mit W. und Essigsäure. — Kristalle, die im Aussehen dem Calciumzirkonat gleichen. Völlig l. in verd. HCl. OUVRARD. VENABLE u. CLARKE.

	Berechnet von VENABLE u. CLARKE	OUVRARD	VENABLE u. CLARKE
SrO	45.45	46.05	45.77
ZrO_2	54.55	53.36	54.22
$SrZrO_3$	100.00	99.41	99.99

B. *Strontiumzirkoniumfluorid.* — Unl. Nd., schwer rein zu erhalten. MARIGNAC.

ZIRKONIUM UND CALCIUM.

A. *Calciumzirkonate.* a) *Saures*(?). — Erhitzt man Zirkon oder ein Gemenge von ZrO_2 und SiO_2 mit überschüssigem $CaCl_2$ fünf bis sechs Stunden auf Hellrotglut und behandelt das Prod. mit verd. HCl, so hinterbleibt ein glänzendes Kristallpulver, anscheinend ein saures Calciumzirkonat. HIORTDAHL.

b) *Normales.* CaO,ZrO_2. — 1. Wird ZrO_2 in geschmolzenem $CaCl_2$ längere Zeit erhitzt (zur Vollendung der Rk. ist 20- bis 30stündiges Glühen erforderlich), so wird die M. kristallinisch und nach dem Auslaugen mit W. bleibt die Verb. zurück. OUVRARD (*Compt. rend.* **113**, 80; *C.-B.* **1891** II, 415). Die B. tritt erst ein, wenn CaO entstanden ist. VENABLE u. CLARKE. — 2. Durch mehrstündiges Erhitzen von ZrO_2 mit CaO. Die M. wird mit W. und Essigsäure behandelt. — Runzelige, geriefte Kristalle, die lebhaft auf polarisiertes Licht wirken und anscheinend isomorph mit Calciumstannat und Calciumtitanat (Perowskit) sind. Unl. in W. und Säuren. VENABLE u. CLARKE.

	Berechnet von VENABLE u. CLARKE	OUVRARD (Mittel)	VENABLE u. CLARKE (Mittel)
CaO	31.46	31.29	29,51
ZrO_2	68.54	68.26	70.47
$CaZrO_3$	100.00	99.55	99.98

B. *Calciumzirkoniumfluorid.* — Unl. Niederschlag. MARIGNAC.

ZIRKONIUM UND MAGNESIUM.

A. *Zirkoniummagnesium.* — Scheint durch Zusammenglühen von naszierendem Zr und Mg nicht zu entstehen. WINKLER (*Ber.* **23**, (1891) 2642); WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 331).

B. *Magnesiumzirkonat.* MgO,ZrO_2. — 1. Erhitzt man in einem Platintiegel, dessen Boden mit NH_4Cl bedeckt ist, ein Gemenge von SiO_2 mit ZrO_2 und überschüssigem $MgCl_2$ schnell fast bis zum Weißglühen und erhält eine Stunde bei der Temp., bei welcher $MgCl_2$ verdampft, so wird ein Gemenge von in Oktaedern auftretendem Periklas und von prismatischen Kristallen von B) erhalten, welche man von der Schmelze durch Behandeln mit verd. HCl, aber nicht voneinander zu trennen vermag. HIORTDAHL (*Compt. rend.* **61**, (1865) 125). — 2. Glüht man $MgCl_2$ mit ZrO_2 unter Zusatz von NH_4Cl, so scheint Rk. einzutreten, doch gelingt es nicht, die Prodd. zu trennen. — 3. Durch Erhitzen von 4 T. MgO mit 1 T. ZrO_2 und Auswaschen der Schmelze mit verd. Essigsäure erhält man das Salz kristallinisch. VENABLE u. CLARKE. — Prismatische, wahrscheinlich rhombische Kristalle mit einem Prismenwinkel von 73°55'. HIORTDAHL. Ähnlich auch BOURGEOIS (*Reprod. artific. des minér., Paris* **1884**, 137).

		VENABLE u. CLARKE
MgO	24.70	23.70
ZrO_2	75.30	76.28
$MgZrO_3$	100.00	99.98

C. *Magnesiumzirkoniumfluorid.* $MgFl_2,ZrFl_4,5H_2O$. — Man trägt MgO in eine saure Lsg. von $ZrFl_4$ ein und entzieht dem Nd., dem $MgFl_2$ beigemengt ist, die Verb. durch W. — Kleine, glänzende, aber krummflächige, sechsseitige monokline Tafeln. Isomorph mit dem entsprechend zusammengesetzten Mangansalz. Tafelig nach c{001} mit m{1110}, σ{20$\bar{1}$}; nur angenäherte Messungen. (110) : (1$\bar{1}$0) = 117° bis 125°; (001) : (110) = 70° bis 73°; (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 67° bis 75°; (110) : (20$\bar{1}$) = 72° bis 75°. MARIGNAC. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 556). — Hinterläßt bei langem Rösten ein Gemenge von MgO und ZrO_2, aus dem verd. HCl nur einen Teil der MgO, konz. HCl zugleich auch ZrO_2 aufnimmt. MARIGNAC.

			MARIGNAC (Mittel)
Mg	24	7.55	7.68
Zr	90	28.30	28.56
6Fl	114	35.85	
$5H_2O$	90	28.30	
$MgFl_2,ZrFl_4,5H_2O$	318	100.00	

ZIRKONIUM UND ALUMINIUM.

A. *Zirkoniumaluminium.* a) *Kristallisiertes Zirkonium.* — Die früher als *Kristallisiertes Zirkonium* beschriebenen Prodd. enthalten sämtlich Al als wesentlichen, durch Reagentien nicht entfernbaren Bestandteil. Vgl. a. Verb. c). — 1. Man erhitzt Kaliumzirkoniumfluorid oder Natriumzirkoniumchlorid (1 T.)

mit Al (1.5 T.) in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel mindestens bis auf Eisenschmelzhitze. TROOST. — 2. K_3ZrFl_7 (nicht aber K_2ZrFl_6), mit zwei Teilen Al vier Stunden auf Kupferschmelzhitze erhitzt, gibt 33.75 % seines Gewichtes an a). FRANK (*Ber.* **3**, (1870) 58). — D. 4.08. ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* **108**, (1899) 767).

b) Zr_3Al_4. — Durch Schmelzen von c) auf elektrischem Wege. — Sehr hart, mikrokristallinisch, äußerst widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe. (Gef. 28.3, ber. 28.5 % Al). WEDEKIND (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 331).

c) $ZrAl_2$. — Man mengt fein gepulvertes Kaliumzirkoniumfluorid mit einem Überschuß von gekörntem Al innig und erhitzt in kleinen Graphit- oder Magnesittiegeln, mit einer dünnen Schicht Al bestreut, in einem kleinen elektrischen Ofen aus Magnesit mit 90 bis 100 Amp. und 30 bis 35 Volt 5 bis 6 Minuten. Nach dem Erkalten wird aus dem entstandenen Metallklumpen das freie Al durch sukzessive Behandlung mit HCl, w. KOH, sd. W. etc. entfernt und der Rückstand bei 150° getrocknet. — Scharf umgrenzte, sehr dünne Blätter, in Farbe, Glanz und Brüchigkeit dem Sb ähnlich. Sehr schwer durch Luft und Sauerstoff oxydierbar. Es treten Anlauffarben auf. Unl. in kochendem Benzin und einfachen Säuren, ausgenommen HFl. Königswasser löst in der Wärme langsam auf. (Gef. 34 % Al; ber. 38; im käuflichen *kristallisierten Zirkonium* gef. 37.4 % Al.) WEDEKIND.

B. *Kaliumaluminiumzirkonat* (?). — Vgl. VENABLE u. CLARKE (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 434; *C.-B.* **1896** II, 11).

ZIRKONIUM UND TITAN.

Zirkoniumtitanate. — Fallen aus einem Gemisch von wss. Zirkonium- und Titanchlorid bei Zusatz von K_2SO_4 nieder. BERZELIUS.

Der *Polymignit* enthält nach BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1824) 339) 46.30 % TiO_2, 14.14 ZrO_2, 12.20 Fe_2O_3, 4.20 CaO, 2.70 Mn_2O_3, 5.00 CeO_2, 11.50 Y_2O_3 mit Spuren von K_2O, MgO, SiO_2, SnO_2. Nach BRUSH (*Danas Syst.*, 5. Aufl., 524) machen die Lötrohrversuche die Ggw. wesentlicher Mengen von Niob- und Tantalsäure wahrscheinlich. — Rhombisch; a : b : c = 0.7121 : 1 : 0.5121. Beobachtete Formen: a{100}, l{210}, m{110}, s{120}, b{010}, p{111}, o{131}, c{001}. $(111):(\bar{1}11) = {}^*65^0 14\frac{1}{2}'$; $(111):(1\bar{1}1) = {}^*45^0 9'$; $(111):(11\bar{1}) = 97^0 7'$; $(110):(1\bar{1}0) = 70^0 54'$; $(131):(1\bar{3}1) = 102^0 33'$; $(131):(13\bar{1}) = 61^0 3'$; $(131):(100) = 68^0 34\frac{1}{2}'$; $(210):(2\bar{1}0) = 39^0 12'$; $(120):(1\bar{2}0) = 109^0 51'$. Härte 6, ber. 6.5; D. 4.77 bis 4.85. Glänzend schwarz. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 387).

Der *Mengit* enthält nach G. ROSE (*Reise im Ural* **1842**, 2, 83) ZrO_2, TiO_2 und Fe_2O_3. Kurze Säulen des rhombischen Systems. (Kristallographische Natur noch nicht sicher.) Spez. Gew. 5.48; Härte 5 bis 5.5. Halbmetallisch glänzend, schwarz (*Danas Syst.*, 5. Aufl., 523).

Der *Zirkelit* ist ein Titanat mit etwa 50 % ZrO_2, auch ThO_2 und etwas Cer- und Yttererden. Reguläre Oktaeder, meist nach einer Fläche tafelig und nach dieser gestreift durch polysynthetische Zwillingsbildung. Muscheliger Bruch. Schwarz, in dünnen Splittern braun durchscheinend. Optisch isotrop. Härte über 5; D.[18] 4.708. Unl. in Säuren. HUSSAK u. PRIOR (*Miner. Mag.* **11**, (1895) 80; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 214); PRIOR (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 187).

ZIRKONIUM UND SILICIUM.

A. *Zirkoniumsilicide.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Durch Reduktion von ZrO_2 mit Si im elektrischen Ofen mit 700 bis 800 Amp. sublimieren dunkle charakteristische Kristalle. Sehr widerstandsfähig gegen chemische Angriffe. WEDEKIND (*Ber.* **35**, (1902) 3929).

b) $ZrSi_2$. — 1. Durch Erhitzen eines Gemisches von 120 T. K_2SiFl_6, 12 T. K_2ZrFl_6, 50 T. Al im Perrot-Ofen. Aus der erhaltenen M. wird das Al

durch abwechselnde Behandlung mit HCl und KOH bis auf geringe Mengen, die als Zirkoniumaluminium fest gebunden sind, entfernt. — 2. Aluminothermisch durch Entzünden eines Gemisches von 200 T. Al, 250 T. Schwefel, 180 T. feinem Sand und 15 T. ZrO_2 (oder einer entsprechenden Menge K_2ZrFl_6). Es entsteht ein von Al wie unter (1) zu befreiendes Gemisch von Si und $ZrSi_2$. Das Silicid enthält nur Spuren von Al. — Kleine glänzende, eisengraue, rhombische Prismen mit $35^1/_2{}^0$. D.[22] 4.88. Härte fast gleich derjenigen des Flußspats. An der Luft unveränderlich. Verbrennt als feines Pulver mit Luft oder O beim Erhitzen lebhaft. Reagiert mit Fl bei niedriger Temp., mit Cl unter Rotglut, mit Br und J erst bei hoher Temp. Unl. in Säuren (ausgenommen HFl) und 10- bis 20 %igen Laugen, auch in der Wärme. Geschmolzenes NaOH zersetzt bei mäßiger Temp., $KHSO_4$ ist bei Rotglut ohne Einw. Hönigschmid (*Compt. rend.* **143**, (1906) 224; *Monatsh.* **27**, (1907) 1069); *C.-B.* **1906** II, 853; **1907** I, 324).

		Hönigschmid		
		Nach (1)		Nach (2)
Zr	61.5	62.2	61.2	61.9
Si	38.5	34.1	36.6	38.2
Verunreinigendes Al		3.5	2.5	Spuren
$ZrSi_2$	100.0	99.8	100.3	100.1

B. *Zirkoniumsilikate.* a) $ZrSiO_4$. α) *Künstlich.* — 1. Durch Überleiten von $SiFl_4$ über ZrO_2 oder von dampfförmigem $ZrFl_4$ über Quarz bei möglichst hoher Temp. Auch verwandelt sich, wenn man in ein Porzellanrohr abwechselnd Schichten von ZrO_2 und Quarz bringt und bei heftigster Glühhitze $SiFl_4$ überleitet, das ganze allmählich in Kristalle dieser Verb., doch bedarf die Umwandlung langer Zeit und sehr hoher Temp. Kleine oktaedrische Kristalle, durchsichtig, diamantglänzend und sehr regelmäßig ausgebildet; auch in bezug auf Härte und D. dem Zirkon vom Vesuv gleich. H. Deville u. Caron (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 117). — 2. Aus einer Lsg. von ZrO_2 und SiO_2 in geschmolzener Metaphosphorsäure erhält man ein kristallisiertes Zirkoniumsilikat. Hautefeuille u. Margottet (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1052 u. **102**, (1886) 1017). — 3. Durch einmonatiges Erhitzen eines Gemenges von 2 T. ZrO_2 und 1 T. SiO_2 mit Lithiumdimolybdat auf 700° bis 1000° in meßbaren Kristallen. Ditetragonal bipyramital; a : c = 1 : 0.6391. Kombination {110}, {111}. D. 4.6. Hautefeuille u. Perrey (*Compt. rend.* **107**, (1888) 1000; *C.-B.* **1889** I, 127). — An Kristallen späterer Darst. Hautefeuilles maß Stevanovič (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 247) die Formen {110}, {111}, {101}, {311}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *56°36½'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = *84°13. — 4. Ein Gemisch von gelatinösem Zirkoniumhydroxyd und ebensolchem Siliciumdioxydhydrat wird in einem Platintiegel, der, hermetisch verschlossen, in einem verschlossenen Gußstahlblock ruht, 2 Stunden auf Rotglut erhitzt, wobei ein sehr großer Druck entsteht. Wohl ausgebildete, bis 0.18 mm große Kristalle. D. 4.45. Chrustschoff (*N. Jahrb. Miner.* **1892** II, 232; *C.-B.* **1893** II, 880). — 5. Über Kristallisation unter dem mineralisierenden Einfluß von Alkalimetaborat s. Guertler (*D. R.-P.* 182200 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1518).

		Chrustschoff
ZrO_2	67.12	67.17
SiO_2	32.88	32.84
$ZrSiO_4$	100.00	100.01

β) *Natürlich.* — *Als Zirkon, Hyazinth.* — Über das Vorkommen s. S. 3. Vorwiegend die Kombination {110}, {111} und die oft rhombendodekaederähnlich ausgebildete {100}, {111}, daneben noch häufig {311}. Unvollkommen spaltbar nach {110}, in Spuren nach {100} und {111}. Lichtbrechung bei Stevanovič. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 81, 82, 92). Isomorph mit Thorit (Orangit und Uranothorit). Die Isomorphie mit Rutil, Zinnstein (Cassiterit), Polianit, Plattnerit ist zweifelhaft. Siehe besonders Retgers (*Z. physik. Chem.*

16, (1895) 620 und **20**, (1896) 514); Traube (*N. Jahrb. Miner.*, *Beilage* **10**, (1895/96) 470; *Z. Kryst.* **30**, (1899) 401). — Die D. wechselt bei Zirkonen verschiedener Herkunft von 4.0 bis 4.7. Härte 7 bis 8. — Gefärbte Zirkone (nur die gewisser Fundorte, z. B. von Norwegen, Expailly u. a., nicht die von Nord-Carolina, Chandler) phosphoreszieren beim Erhitzen bis zum schwachen Rotglühen und erhöhen ihre D. (von 4.615 auf 4.71, Henneberg, Zirkone von Ceylon von 4.183 auf 4.534, Damour), auch werden manche Zirkone dabei farblos und durchsichtig. Henneberg (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 508). Die Phosphoreszenz erscheint bei einer Temp., bei der die Farbe der Zirkone noch nicht verändert wird und kann, wenn man die Flamme bei ihrem Eintritt rasch entfernt, wiederholt hervorgerufen werden. Erst bei weiterem Erhitzen bis zum Glühen verschwindet die Farbe, wobei ein bis zu 0.45 % betragender Glühverlust und eine Verdichtung von 100 auf 97.2 bis 99.07 eintritt. Bei Weißglut werden sie dunkelrotbraun. Chandler (*Pogg.* **102**, (1857) 444). Die Erhöhung der D. schwankt zwischen $^1/_{12}$ und $^1/_{16}$, sie tritt erst bei beginnender Weißglut ein; einige Zirkone bewahren die höhere D. nach dem Erhitzen im Knallgasgebläse, wobei sie oberflächlich zum Email schmelzen; beim Zirkon von Expailly sinkt dabei D. von 4.665 auf 4.428. Damour (*Compt. rend.* **58**, 154; *J. B.* **1864**, 833). S. auch Svanberg (*Berzel. J. B.* **27**, (1848) 245). Die Veränderung der D. tritt nicht bei allen Zirkonen ein. Church (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 386 u. 415). Zirkone mit D. unter 4.7 erhöhen sie bis höchstens 4.7; Zirkone von D. 4.7 erhöhen nicht weiter. Stevanović (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 247). — Die Entfärbung der Zirkone beruht auf einer Reduktion des in ihnen enthaltenen Fe_2O_3; durch Glühen in O werden entfärbte Zirkone wieder rot. Spezia (*Ber.* **10**, 295, Korr.; *Accad. Sc. Torino* **34**, (1899); *N. Jahrb. Miner.* **1900** II, 344). S. dagegen Stevanović. — Über Tribolumineszenz von Zirkonen s. Karl (*Compt. rend.* **146**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 217). — Kathodenlumineszenzspektrum des Zirkons: Crookes (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *J. B.* **1881**, 130); Pochettino (*Atti dei Linc.* [5] **14** II, 220; *C.-B.* **1905** II, 1216). — Das Absorptionsspektrum vieler Zirkone rührt von fremden Elementen her. Linnemann (*Monatsh.* **6**, (1885) 335). — Lichtschein an Zirkonen: Brauns (*N. Jahrb. Miner.* **1907** I, 13; *C.-B.* **1907** I, 986). — Über den Schmp. des Zirkons: Cussak (*N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 196; *C.-B.* **1899** I, 798). — Säuren, selbst HFl, zersetzen Zirkon nicht, nur H_2SO_4 in der Hitze ein wenig. Berzelius. — Natronlauge greift beim Kochen, besonders unter Druck, an. Stolba (*Chem. N.* **49**, (1884) 174). Zirkon löst sich schwierig in Borax, Berzelius, und langsam (nach Berzelius nicht) in Phosphorsalz. Hirschwald (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, 360; *J. B.* **1890**, 2421). — Läßt sich mit KOH, CaO oder PbO zusammenschmelzen. Setzt man Zirkonkristalle unter häufigem Wenden 10 Tage den Dämpfen von HFl aus, so zerbröckeln sie, indem der HFl-Dampf ein die feinen Sprünge der Zirkone ausfüllendes fremdes Silikat zersetzt. Werden die zerbröckelten Zirkonkristalle mit W. befeuchtet, nochmals mit HFl-Dampf gesättigt und mit warmem W., zuletzt unter Zusatz von HCl, ausgewaschen, so bleibt die kristallische Grundmasse der Zirkone, leicht aufs feinste zerreiblich, unangreifbar durch HFl oder Königswasser, als weißes schweres, der Pfeifenerde ähnliches Pulver zurück. Es sind 4 % bis 5 % eines Silikats in Lsg. gegangen, welches als Basen die Oxyde des K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, Zr, zuweilen auch des Li enthält. Linnemann. — Auch durch Erhitzen in einem Strom von CCl_4 auf den Sdp. des S kann man Zirkone so reinigen, daß sie farblos und durchsichtig werden. Demarçay (*Compt. rend.* **104**, 111; *C.-B.* **1887**, 214). — Die gereinigten Zirkone werden durch Schmelzen mit NaOH, Na_2CO_3, $NaHSO_4$ nur schwierig und unvollständig, besser durch NaFl angegriffen, am besten durch halbstündiges Schmelzen mit einem Gemisch von 4 T. NaOH und 0.4 T. NaFl über dem Bunsenbrenner im Silbertiegel. Erhitzt man mit diesem Gemisch zuletzt bis zum Dunkelrotglühen, solange Wasserdampf entweicht und bis die M. ruhig fließt, so wird der Zirkon nahezu vollständig zersetzt. Linnemann. Über weitere Aufschlüsse s. S. 12.

	Berechnet von	Kraut	Klaproth Norwegen	Berzelius Expailly	Henneberg	Damour Ceylon	Chandler N.-Carolina	Wetherill Reading
ZrO_2	122	67.03	65	67.16	64.81	66.92	65.30	63.50
SiO_2	60	32.97	33	33.48	33.85	33.21	33.70	34.07
Fe_2O_3			1		1.55		0.67	2.02
Glühverlust				(CaO	0.88)	0.40	0.41	0.50
ZrO_2,SiO_2	182	100.00		100.64	101.09	100.53	100.08	100.09
D.				4.667		4.183	4.55 bis 4.61	4.595

Diese und andere Analysen auch bei Rammelsberg (*Mineralchem.* 2. Aufl. **2**, 171) und Schilling (*Vorkommen d. selt. Erden i. Mineralreiche*, **1904**). — Zirkon enthält auch unwägbare Mengen Cer und Didym. Hannay. — Woitschach (*Verh. Naturf. Ges. Görlitz* **17**, 141; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 87, Ref.) fand in einem Zirkon von Schwalbenberg (Oberlausitz)

2.06% ThO_2 und 3.47% Yttrium. — Der Eisengehalt kann erheblich sein, z. B. 9%. KÖNIG (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 432).

b) *Andere Zirkoniumsilikate.* Literatur: RAMMELSBERG (*Mineralchem.*), BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **15**, 83; *C.-B.* **1889** I, 821) und SCHILLING (*Das Vorkommen d. selt. Erden*, **1904**). Über das Vorkommen s. S. 2 u. 3.

α) *Beccarit.* Zirkonartiges Mineral, mit Abweichungen in der chemischen Zus. und im Verhalten. — Die folgenden Mineralien werden in der Regel als Verwitterungsprodukte des Zirkons angesehen. β) *Alvit.* γ) *Andersbergit.* δ) *Auerbachit*, nach HERMANN (*J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 326) $4ZrO_2.3SiO_2$. ε) *Cyrtholith.* ζ) *Malakon* (*Adelfolith*) quadratisch, D. 3.9 bis 4.1; Härte 6; über einen Ar- und He-haltigen Malakon der Zus. $3ZrO_2,2SiO_2$ s. KITCHIN u. WINTERSON (*J. Chem. Soc.* **89**, 1568; *C.-B.* **1907** I, 291). Nach CUMMING (*J. Chem. Soc.* **93**, 350; *C.-B.* **1908** I, 1736) hat jedoch das Mineral die Zus. $ZrSiO_2$. Über den Argongehalt siehe a. VON ANTROPOFF (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 585). η) *Oerstedtit*; der Titangehalt stammt nach GROTH aus beigemengtem (isomorphem?) Rutil. ϑ) *Ostranit*, verwitternder, asymmetrisch gestalteter Zirkon. ι) *Tachyaphaltit*, ähnlich dem *Malakon.*

C. *Zirkoniumsilicofluorid.* — Weiße, perlglänzende, in W. ll. Kristalle. Die Lsg. trübt sich beim Kochen, doch bleibt das meiste gelöst. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 197). Vgl. auch MATS WEIBULL (*Acta Univ. Lund.* [2] **18**, (1881/82) V, 45). Behandelt man Zirkoniumhydroxyd mit h. H_2SiFl_6, so löst sich äußerst wenig. Das Filtrat trübt sich beim Erkalten und scheidet einen feinen gallertartigen Nd. (ZrO_2 oder SiO_2 oder beides?) aus, der schließlich den größten Teil der Masse ausmacht. Nach fast gänzlichem Verdunsten der Fl. wurden einige Kristalle bemerkt, deren Menge zur Analyse unzureichend war. ENGELSKIRCHEN (*Beiträge zur Kenntnis der Salze der Kiesel- u. Titanfluorwasserstoffsäure, Dissert., Berlin* **1903**, 40).

D. *Kaliumzirkoniumsilikate.* α) K_2O,ZrO_2,SiO_2. — Durch Schmelzen von Zirkon mit der vierfachen Menge K_2CO_3 nach 15 Minuten langem Erhitzen auf lebhafte Rotglut. Setzt man das Schmelzen mit K_2CO_3 1½ Stunden lang fort, so erhält man nur kristallisiertes Zirkoniumoxyd. OUVRARD (*Compt. rend.* **112**, 1444; *C.-B.* **1891** II, 248). — Rhombische Prismen. (Kristallographische Einzelheiten im Original.) FLINK (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 672). Angreifbar durch HFl und NH_4HFl_2. OUVRARD.

		OUVRARD
K_2O	34.05	34.20
ZrO_2	44.21	44.03
SiO_2	21.74	21.37
K_2O,ZrO_2,SiO_2	100.00	99.60

β) $K_2O,ZrO_2,2SiO_2$. — Man glüht 1 T. Zirkonpulver mit 2 bis 4 T. KOH im Silbertiegel und laugt die erkaltete M. mit W. aus, welches das überschüssige KOH nebst einem Teil der SiO_2 löst und die Verb. β) als Pulver zurückläßt. Dieses bleibt in reinem W. lange verteilt, aber fällt aus KOH-haltigem bald nieder. CHEVREUL. Bei Anwendung von 100 Zirkon, 400 KOH zieht das W. neben KOH von den 33% SiO_2 des Zirkons 5 aus, der gewaschene und geglühte Rückstand wiegt 125 T., enthält also 30 T. K_2O. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **59**, (1835) 193). — Schmilzt man 1 T. feingepulverten Zirkon mit 4 T. K_2CO_3 zwei Stunden im Platintiegel, so entzieht W. der erkalteten Masse K_2SiO_3 und hinterläßt ein aus mkr. Kristallen bestehendes Pulver. D. 2.79. Durch HCl zersetzbar. MELLISS (*Contrib. to the Chemistry of Zirkonium*, Göttingen **1870**, 21). Ad. KNOP (*Ann.* **159**, (1871) 44) erhielt auf demselben Wege eine kieselsäurefreie Verbindung. S. 43.

Kristalle	Berechnet von KRAUT		MELLISS
K_2O	94.3	28.04	27.69
ZrO_2	122	36.28	36.00
$2SiO_2$	120	35.68	36.01
$K_2O,ZrO_2,2SiO_2$	336.3	100.00	99.70

E. *Natriumzirkoniumsilikate.* a) *Künstliche.* α) $Na_2O,8ZrO_2,SiO_2,11H_2O$. — Man kocht die nach β) erhaltene Schmelze mit W. aus, so lange dasselbe noch irgendeinen Rückstand hinterläßt. — Mkr. durchsichtige hexa-

gonale Tafeln. D. 3.53. Verliert das W. bei beginnender Rotglut ohne sonstige Veränderung. Wird durch H_2SO_4 zersetzt. MELLISS.

β) Na_2O,ZrO_2,SiO_2. — 1. Man schmilzt 1 T. Zirkon mit 4 T. Na_2CO_3 und kocht die M. wiederholt mit konz. wss. Na_2CO_3 aus. Das körnige weiße Pulver, welches sich absetzt, läßt sich mit lauwarmem W. ohne Zers. auswaschen. W. GIBBS (*Pogg.* **71**, (1847) 559). — 2. Gepulverter Zirkon wird unter Zusatz von SiO_2 mit wenig geschmolzenem Na_2CO_3 24 Stdn. auf Rotglut gehalten und die Schmelze mit W., schwachen Säuren und Alkali ausgelaugt. Ein erheblicher Überschuß an Na_2CO_3 beim Schmelzen zerstört das Salz. BOURGEOIS (*Bull. soc. philomath.* [7] 8, (1883/84) 50; *Z. Kryst.* **11**, (1886) 632). — Weißes Pulver nach (1). GIBBS. Längsgestreifte rhombische Prismen, 0.5 mm breit, bis einige mm lang, Kombination von {110} und {010} mit Winkeln von fast genau 60°, ohne Endflächen. Parallele Auslöschung, starke Doppelbrechung. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. philomath.* [7] 8, (1883/84) 50; *Z. Kryst.*, Ref. **11**, 632). H. W. zersetzt. HCl bildet eine Kieselsäuregallerte. GIBBS. Nur in konz. Säuren löslich. BOURGEOIS.

α) Neben H_2SO_4		Berechnet von KRAUT	MELLISS (Mittel)
Na_2O	62	4.72	4.81
$8ZrO_2$	976	75.31	74.97
SiO_2	60	4.69	4.27
$11H_2O$	198	15.28	15.42
$Na_2O,8ZrO_2,SiO_2,11H_2O$	1296	100.00	99.47

β)		Berechnet von KRAUT	GIBBS
Na_2O	62	25.41	23.47
ZrO_2	122	50.00	51.13
SiO_2	60	24.59	24.76
Fe_2O_3			0.64
Na_2O,ZrO_2,SiO_2	244	100.00	100.00

Nach SCHEERER und anderen wird auf diesem Wege Natriumzirkonat erhalten.

b) *Natürliche.* α) *Katapleït.* — Nach GROTH (*Tabellen* **1898**, 159) $Na_2ZrSi_3H_4O_{11}$, meist Ca enthaltend. Härte 6. D. 2.8. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.7329 : 1 : 1.3618; β = 90°11½'. Pseudohexagonale Tafeln nach c{001}, am Rand {110}, {010}, {111}, {201}, {$\bar{2}$01}, {112}, {101}, {$\bar{1}$01}; fast immer lamellare Drillinge nach {110}. (001) : (201) = *57°23½'; (001) : ($\bar{2}$01) = 57°39'; (001) : (100) = *89°48½'; (001) : (110) = 89°54'; (110) : (100) = *60°3'; (111) : (110) = 32°26'; (111) : ($\bar{1}$11) = 49°53'; (001) : (111) = 57°28'; (001) : ($\bar{1}$11) = 57°36½'. Vollkommen spaltbar nach dem pseudohexagonalen Prisma {110} {010}. Bei Erhöhung der Temp. werden die Kristalle optisch einaxig und gehen in hexagonale über. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 436).

β) *Elpidit.* — Nach FLINK (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 675) $Na_2Si_2O_5,Zr(Si_2O_5)_2$. D. 2.5 bis 2.6. Rhombisch; a : b : c = 0.5101 : 1 : 0.9781. Prismen von a{100}, n{120}, m{110} und b{010}, mit g{102}, d{011}, e{013} und c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *54°3'; (031) : (0$\bar{3}$1) = *88°45'; (120) : (1$\bar{2}$0) = 88°52'; (102) : (001) = 43°48'; (102) : (011) 58°57'; (102) : (120) = 61°2'.

F. *Calciumzirkoniumsilikate.* a) *Künstliche.* — Zirkon läßt sich im Kohlentiegel mit Quarz und Marmor nach verschiedenen Verhältnissen im Essenfeuer zusammenschmelzen; dabei wird das Fe des Zirkons reduziert. α) 100 T. Zirkon, 234 Quarz, 333 Marmor geben ein durchsichtiges, dichtes Glas mit weißer, steiniger Rinde. — β) 100 : 101 : 333. Pulvrig, schwach gesintert. — γ) 100 : 267 : 222. Unvollkommen geflossen, porzellanartig. — δ) 100 : 334 : 222. Blaßgraues, durchsichtiges Glas von muscheligem Bruch. — ε) 100 : 167 : 222. Nur erweicht, blaßgrau, von körnigem Bruch. — ζ) 100 : 100 : 111. Gut geschmolzen, halbglasig, dicht. — η) 100 : 67 : 111. Teils undurchsichtig steinig, teils durchsichtig glasig, von muscheligem Bruch und Diamantglanz. — ϑ) 100 : 33 : 111. Weiß, undurchsichtig, von etwas blättrigem Bruch. — ι) 100 : 16 : 111. Weiß, matt und steinig. Diejenigen dieser Flüsse, in denen der Kalk wenigstens ⅓ beträgt, sind durch Säuren zersetzbar. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **59**, (1835) 190).

b) *Natürliche.* — Der rhomboedrische *Eudialyt*, D. 2.84 bis 2.95, Härte 5 bis 5.5, enthält außer Zirkoniumsilikat noch CaO, Na_2O, FeO, nebst kleineren Mengen MnO, K_2O, Cl und in einigen Fällen Tantalsäure. GROTH (*Übers. der Mineral.* 2. Aufl. 119) gibt die Formel $Na_2O,2(Ca,Fe)O,6(Si,Zr)O_2$ und nimmt an, das Cl sei als Sodalith beigemengt. Siehe RAMMELSBERG (*Mineralchem.*, 2. Aufl. **2**, 675 u. 677). — Auch der *Katapleït* (s. S. 3) kann zu dieser Gruppe gezählt werden. — *Låvenit* ist nach GROTH (*Tabellen* **1898**, 147) Na[ZrOFl](MnCaFe)[SiO_3]$_2$. Monoklin, Härte 6, D. 3.51 bis 3.55.

G. *Aluminiumsiliciumzirkonium* (?). — Durch zweistündiges Schmelzen von 1 T. gepulvertem Zirkon, 5 T. Kryolith, 1 T. Al und 10 T. Natriumkaliumchlorid bei Weißglut wird ein König erhalten, der beim Behandeln mit verd. HCl fein verteiltes kristallinisches Si und größere, blättrige Kristalle dieser Legierung hinterläßt. Sie lassen sich durch Abschlämmen, doch nicht vollständig, trennen. Löst sich schwierig in konz. HCl, besser in HNO_3, wird durch HFl heftig angegriffen. In allen Fällen bleibt beigemengtes Si zurück (welches bei der Analyse in Abzug gebracht ist); die Lsgg. in HCl und in HNO_3 enthalten außerdem SiO_2. Enthält 42.25% Al, 6.72 Si, 50.13 Zr (Summe 99.1), und ist entweder Al_6SiZr_2 (ber. 7.53% Si; 44.25 Al; 48.22 Zr) oder, falls man mit MELLISS auch die gelöste SiO_2 als Silicium in Abzug bringt, vielleicht $ZrAl_3$. MELLISS (*Contrib. to the Chemistry of Zirconium, Göttingen* **1870**, 29; *J. B.* **1870**, 329).

Auch ein „*kristallisiertes Zirkonium*", welches MIXTER u. DANA (*Ann.* **169**, (1873) 390; *J. B.* **1873**, 58) zur Best. der spez. Wärme des Zirkoniums benutzten, enthielt 5.44% Si, 40.36 Al, 54.53 Zr. Es bildete metallglänzende Blätter ohne erkennbare fremde Beimengungen.

H. *Aluminiumzirkoniumsilikat.* — $Zr(OH)_4$, $Al(OH)_3$ und Kieselsäurehydrat werden in einen hermetisch verschlossenen Platintiegel, der in einem Stahlblock sich befindet, gebracht, das Ganze allmählich (in 6 Tagen) auf Rotglut erhitzt und 12 Stunden auf dieser Temp. gehalten. Nach Abschlämmen amorpher Teile bleibt ein kristallinisches Pulver. — Sechsseitig umgrenzte, schwach doppelbrechende Tafeln. D. 2.87. Gef. 53.65% SiO_2, 23.70% Al_2O_3, 14.54% ZrO_2, 7.86% H_2O. CHRUSTSCHOFF (*N. Jahrb. Miner.* **1892** II, 232; *C.-B.* **1893** II, 880).

ZIRKONIUM UND CHROM.

Zirkoniumchromat. Basisch. — Zirkoniumlösungen werden durch Chromsäure (und Bichromate) leicht gefällt. — Flockiger, orangegelber Nd. mit 61% bis 66% ZrO_2 und 19% bis 20% CrO_3. Swl. in verd. Säuren. Waschen mit W. löst Chromsäure. MATS WEIBULL (*Acta Univ. Lund.* [II] 18, (1881/82) V, 62), HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 667; *C.-B.* **1898** I, 657).

ZIRKONIUM UND WOLFRAM.

A. *Zirkoniumwolframsäuren.* — Wenn man eine Lsg. von $Zr(NO_3)_4$ in der Kälte in Lsgg. von (a) Ammoniummetawolframat, (b) Natriumparawolframat einfließen läßt, so entstehen gelatinöse Ndd., die durch Kochen absaugbar werden und nach dem Auswaschen mit h. W. und Trocknen die empirische Zus. haben: (a) $5ZrO_2,9WO_3,33H_2O$; (b) $5ZrO_2,7WO_3,21H_2O$. Beide unl. in W.; ersteres unl., letzteres l. in HCl. Die Körper sind vielleicht Gemische verschiedener Verbb. KULKA (*Dissert.*, *Bern* **1902**).

B. *Ammoniumzirkoniumwolframat.* $3(NH_4)_2O,ZrO_2,10WO_3,14H_2O$ (?). — Kristallisiert in der Luftleere aus einer zur Sirupkonsistenz eingeengten Lsg. von $Zr(OH)_4$ in Ammoniumparawolframat. — Kleine Prismen, stark brechend und auf polarisiertes Licht wirkend. Kristallographische Einzelheiten im Original. Ll. in Wasser. Sehr zersetzlich. HALLOPEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 917). Vgl. jedoch dazu KULKA.

		HALLOPEAU
$(NH_4)_2O$	5.48	5.04
ZrO_2	4.28	4.25
WO_3	81.40	81.70
H_2O	8.84	
$3(NH_4)_2O,ZrO_2,10WO_3,14H_2O$	100.00	

C. *Kaliumzirkoniumwolframate.* a) $K_2O,ZrO_2,2WO_3,33H_2O$. — Aus einer mit $Zr(OH)_4$ gekochten Lsg. von Kaliumparawolframat nach Abscheidung

überschüssigen Kaliumparawolframats. Mkr. längliche elliptische Kristalle. KULKA.

		KULKA
K_2O	7.35	7.34
ZrO_2	9.57	9.56
WO_3	35.30	36.40
H_2O	46.78	
$K_2O,ZrO_2,2WO_3,33H_2O$	100.00	

b) $4K_2O,2ZrO_2,10WO_3,20H_2O$ (?). — Aus den Mutterlaugen von c). — Kleine, prismatische Kristalle. Kristallographische Einzelheiten im Original. Verliert bei 100° 12 Mol. H_2O (ber. 6.54%, gef. 6.78). HALLOPEAU.

c) $4K_2O,ZrO_2,10WO_3,15H_2O$ (?). — Entsteht aus einer Lsg. von $Zr(OH)_4$ in Kaliumparawolframat. Aus W. umkristallisierbar. — Schwach auf polarisiertes Licht wirkende Kristalle. L. in h., fast unl. in k. W. HALLOPEAU.

KULKA hat die Verbb. b) und c) nicht erhalten können.

b)		HALLOPEAU
K_2O	11.39	11.62
ZrO_2	7.40	7.76
WO_3	70.30	70.20
H_2O	10.91	10.95
$4K_2O,2ZrO_2,10WO_3,20H_2O$	100.00	100.53

c)		HALLOPEAU
K_2O	12.18	12.59
ZrO_2	3.95	4.02
WO_3	75.13	74.37
H_2O	8.74	8.18
$4K_2O,ZrO_2,10WO_3,15H_2O$	100.00	99.16

ZIRKONIUM UND MOLYBDÄN.

A. *Zirkoniummolybdänsäure.* — $Zr(OH)_4$ ist in wss. Alkalimolybdat unl. KULKA (*Dissert., Bern* **1902**). — $ZrO_2,2MoO_3,21H_2O$. — Man träufelt in der Kälte wss. Ammoniumparamolybdat bis zur Erzeugung eines bleibenden Nd. in $Zr(SO_4)_2$ ein. — Schleimiger Niederschlag. Läßt sich durch Waschen mit h. W. frei von NH_3 und H_2SO_4 erhalten. Unl. in W., ll. in w. konz. HCl. KULKA.

		KULKA
ZrO_2	15.53	15.69
MoO_3	36.50	36.62
H_2O	47.97	
$ZrO_2,2MoO_3,21H_2O$	100.00	

B. *Ammoniumzirkoniummolybdat.* $2(NH_4)_2O,ZrO_2,12MoO_3,10H_2O$. — Durch Einw. von $(NH_4)_2ZrFl_6$ auf Ammoniummolybdat. — Braungefärbte Oktaeder. PÉCHARD (*Compt. rend.* **117**, (1893) 788; *C.-B.* **1894** I, 140).

C. *Kaliumzirkoniummolybdat.* $2K_2O,ZrO_2,12MoO_3,18H_2O$. — Ensteht wie B). — Braungefärbte, bis mehrere Zentimeter lange Prismen. PÉCHARD.

ZIRKONIUM UND VANADIN.

A. *Zirkoniumvanadate* (?). — Die Zirkoniumsalze werden weder durch Metavanadate noch durch Divanadate der Alkalien gefällt, färben sich jedoch mit ersteren gelb. BERZELIUS.

B. *Ammoniumzirkoniumvanadinphosphorwolframat* (?). — Große glänzende Oktaeder. Gef. 0.63% ZrO_2. ROGERS u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1226; *C.-B.* **1904** I, 501).

ZIRKONIUM UND MANGAN.

Manganzirkoniumfluoride. a) $MnFl_2,ZrFl_4,5H_2O$. — Aus $ZrFl_4$ in HFl und $MnCO_3$. — Monoklin prismatisch, isomoph mit der entsprechenden

Magnesiumverbindung. a : b : c = 2.090 : 1 : 1.184. β = 123° 10′. Tafelige Kristalle nach c{001}, meist nur mit m{110} und σ{20$\bar{1}$}, seltener o{111} und ξ{31$\bar{1}$}. Zwillinge nach c. (110) : (1$\bar{1}$0) = *120°30′; (111) : 1$\bar{1}$1) = 70°53′; (001) : (111) = *40°0′; (001) : (110) = *74° 15′; (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 68° 11′; (00$\bar{1}$) : (31$\bar{1}$) = 87°41′; (31$\bar{1}$) : (31$\bar{1}$) = 69°40′. Unvollkommen spaltbar nach c. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 556). Rösten bei niedriger Temp. liefert ein Gemisch von ZrO_2 und MnO_2 oder bei heftigem Glühen Mn_3O_4, das durch konz. HCl ausgezogen werden kann. Konz. H_2SO_4 zersetzt; erhitzt man, bis das $MnSO_4$ sich zu färben anfängt, so zieht verd. HCl das Mangansalz aus und läßt ZrO_2 farblos zurück. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, 282; *J. B.* **1860**, 139).

b) $2MnFl_2,ZrFl_4,6H_2O$. — Man versetzt a) mit überschüssiger HFl und mit $MnCO_3$. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.3710 : 1 : 0.8362; β = 118°41′. Kurze dicke Prismen von vorwiegend c{001}, m{110}, ferner a{100}, b{010}, ω{11$\bar{1}$}, ζ{22$\bar{1}$}, σ{20$\bar{1}$}. (110) : ($\bar{1}$10) = *79°28′; (001) : (110) = *72°8′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = *52°5′; (001) : (100) = 61°19′; (100) : (11$\bar{1}$) = 83°31′; (00$\bar{1}$) : (22$\bar{1}$) = 66°36′; (22$\bar{1}$) : ($\bar{2}$21) = 76°3′. Vollkommen spaltbar nach c. Ebene der optischen Achsen {010}. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 544). L. in k. W. unzersetzt; die Lsg. kann gekocht werden, ohne Trübung zu erleiden. Werden aber die Kristalle direkt mit sd. W. behandelt, so zersetzen sie sich unter reichlicher Abscheidung von Mn Fl_2. Das Filtrat liefert dann Kristalle von a). — Das Salz braust nicht mit Ammoniumkarbonat. MARIGNAC.

a)			MARIGNAC (Mittel)
Mn	55	15.76	15.77
Zr	90	25.79	26.32
6Fl	114	32.66	
$5H_2O$	90	25.79	
$MnFl_2,ZrFl_4,5H_2O$	349	100.00	

b)			MARIGNAC (Mittel)
2Mn	110	23.91	24.14
Zr	90	19.57	19.55
8Fl	152	33.04	
$6H_2O$	108	23.48	
$2MnFl_2,ZrFl_4,6H_2O$	460	100.00	

ZIRKONIUM UND ARSEN.

A. *Zirkoniumarsenate.* a) $2ZrO_2,As_2O_5,1$ *bzw.* $2^1/_2H_2O$. — Wird aus einer Lsg. von $Zr(SO_4)_2$ durch Dinatriumarsenat gefällt. — Weißes Pulver. Unl. in W., l. in Salzsäure. KULKA (*Dissert., Bern* **1902**). PAYKULL (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 67).

Bei 100° bis 110°		KULKA
ZrO_2	49.70	49.40
As_2O_5	46.64	46.54
H_2O	3.66	
$2ZrO_2,As_2O_5,H_2O$	100.00	

Bei 100°		PAYKULL	
ZrO_2	47.12	46.06	46.75
As_2O_5	44.23	43.65	44.11
H_2O	8.65		
$2ZrO_2,As_2O_5,2^1/_2H_2O$	100.00		

b) $3ZrO_2,2As_2O_5,5H_2O$. — Man fügt eine schwach chlorwasserstoffsaure Lsg. von $ZrOFl_2$ zu wss. Natriumarsenat. — Weißer voluminöser Nd. MATS WEIBULL.

Bei 105°		MATS WEIBULL	
ZrO_2	39.85	41.05	39.48
As_2O_5	50.31	49.24	48.77
H_2O	9.84		
$3ZrO_2,2As_2O_5,5H_2O$	100.00		

[a) und b) sind vermutlich identisch und nur durch Unreinheit verschieden. JAC.]

B. *Zirkoniumhyposulfarsenit* (?). — Dunkelbrauner, durchscheinender Nd. BERZELIUS.

C. *Zirkoniumsulfarsenit.* — Eine mit As_2S_3 gesättigte Lsg. von NaSH gibt mit Zirkoniumsalzen einen orangegelben Nd., der beim Trocknen dunkler und durch Säuren nicht zersetzt wird; in der überstehenden Fl. ist etwas mit gelber Farbe gelöst. BERZELIUS.

D. *Zirkoniumsulfarsenat.* — Wss. Lsgg. von Tri- und Dinatriumsulfarsenat geben mit Zirkoniumsalzen erst nach einigen Augenblicken einen citronengelben Nd., der getrocknet orangegelb ist und von Säuren nicht zersetzt wird. BERZELIUS.

ZIRKONIUM UND ANTIMON.

Zirkoniumantimonat. $ZrO_2,Sb_2O_5,7^1/_2H_2O$. — Durch Fällung von wss. $ZrSO_4$ mit neutraler Lsg. von Kaliumpyroantimonat in der Kälte. Man wäscht mit h. W. — Weißer käsiger Nd. Lufttrocken amorph und rein weiß, unl. in W., ll. in HCl. KULKA.

		KULKA
ZrO_2	21.23	21.06
Sb_2O_5	55.34	54.91
H_2O	23.43	
$ZrO_2,Sb_2O_5,7^1/_2H_2O$	100.00	

ZIRKONIUM UND TELLUR.

A. *Zirkoniumtellurit.* — Weiße flockige Fällung.

B. *Zirkoniumtellurat.* — Man fällt $ZrCl_4$ durch Natriumtellurat. Voluminöser, halb durchsichtiger Nd., l. im Überschuß des $ZrCl_4$. BERZELIUS.

ZIRKONIUM UND ZINK.

Zinkzirkoniumfluoride. a) $ZnFl_2,ZrFl_4,6H_2O$. — Isomorph mit den entsprechenden Verbb. des Si und Sn und den analogen Chloriden des Sn und des Pt. Trigonal; $\alpha = 112^\circ 9'$; (a : c = 1 : 0.5176). Lange Prismen von a{10$\bar{1}$}, am Ende r{100}, selten p{11$\bar{1}$}. (100) : (010) = *52°46′; (10$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 48°22′. Vollkommen spaltbar nach a. MARIGNAC. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 560). — D. 2.258. GOSSNER (*Ber.* **40**, 2373; *C.-B.* **1907** II, 503).

			MARIGNAC
Zn	65	17.24	16.35
Zr	90	23.87	24.94
6Fl	114	30.24	
$6H_2O$	108	28.65	
$ZnFl_2,ZrFl_4,6H_2O$	377	100.00	

b) $2ZnFl_2,ZrFl_4,12H_2O$. — Schießt aus einer Lsg. der einzelnen Salze, welche überschüssiges $ZnFl_2$ enthält, in Kristallen, die mit der entsprechenden Nickelverb. isomorph sind, an. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.220 : 1 : 1.644; $\beta = 119^\circ 13'$. Beobachtete Formen: c{001}, o{111}, w{11$\bar{1}$}, q{011}, r{101}, ς{10$\bar{1}$}, ξ{11$\bar{3}$}. Meist Zwillinge wie bei dem isomorphen Nickelsalz. (111) : (1$\bar{1}$1) = *70° 10′; (011) : (01$\bar{1}$) = 69°54′; (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = 80°54′; (001) : (111) = *48°0′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 79°42′; (001) : (01$\bar{3}$) = 38°26′; (101) : (10$\bar{1}$) = *70°50′; (111) : (011) = 29°3′; (001) : (101) = 35°9′. MARIGNAC. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 547).

			MARIGNAC
2Zn	130	22.11	21.28
Zr	90	15.31	16.43
8Fl	152	25.85	
$12H_2O$	216	36.73	
$2ZnFl_2,ZrFl_4,12H_2O$	588	100.00	

ZIRKONIUM UND CADMIUM.

Cadmiumzirkoniumfluoride. a) $CdFl_2,2ZrFl_4,6H_2O$. — Bei Überschuß von $ZrFl_4$. — Fächerförmig gruppierte Lamellen. — Das normale Salz $CdFl_2,ZrFl_4,6H_2O$ darzustellen, gelang nicht. MARIGNAC.

b) $2CdFl_2,ZrFl_4,6H_2O$. — Monoklin prismatische Kristalle, isomorph mit der entsprechenden Manganverbindung. a : b c = 1.1384 : 1 : 0.838; β = 119°43'. Kurze Prismen von vorwiegend c{001} und m{110}, ferner a{100}, b{010}, ω{11$\bar{1}$}, o{111}, ζ{22$\bar{1}$}, ς{20$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 79°31'; (001) : (110) = 71°31'; (001) : (100) = 60°17'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 74°29'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *76°30'; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 52°05'; (00$\bar{1}$) : (22$\bar{1}$) = *77°28'; (100) : (11$\bar{1}$) = 84°28'; (22$\bar{1}$) : (2$\bar{2}$1) = 75°24'. Läßt sich umkristallisieren. MARIGNAC.

a)			MARIGNAC
Cd	112	18.98	18.01
2Zr	180	30.51	31.48
10Fl	190	32.20	
$6H_2O$	108	18.31	
$CdFl_2,2ZrFl_4,6H_2O$	590	100.00	

b)			MARIGNAC
2Cd	224	39.02	38.87
Zr	90	15.68	16.15
8Fl	152	26.48	26.87
$6H_2O$	108	18.82	
$2CdFl_2,ZrFl_4,6H_2O$	574	100.00	

ZIRKONIUM UND THALLIUM.

Thalliumzirkoniumfluoride. — Aus der Lsg. der Komponenten scheiden sich je nach den Mengenverhältnissen drei bzw. vier Salze ab. WELLS u. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **3**, 466; *C.-B.* **1897** II, 94).

a) $TlFl,ZrFl_4$ und $TlFl,ZrFl_4,H_2O$. — Aus Lsgg., die 1 T. TlFl und bis 4 T. $TlFl_4$ enthalten. Fällt *wasserfrei* in kleinen viereckigen Tafeln, wenn die Lsg. bis zur beginnenden Kristallisation verdampft und dann abgekühlt wird, *wasserhaltig* in Nadeln, wenn die Lsg. gekühlt wird, bevor sich Kristalle bilden. — Beim Umkristallisieren entsteht b). WELLS u. FOOTE.

Tafeln		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Tl	52.37	50.04
Zr	23.17	23.97
Fl	24.46	24.32
$TlZrFl_5$	100.00	98.33

Nadeln		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Tl	50.05	48.17
Zr	22.15	23.04
Fl	23.37	23.17
H_2O	4.43	4 35
$TlZrFl_5,H_2O$	100.00	98.73

b) $5TlFl,3ZrFl_4,H_2O$. — Kristallisiert aus Lsgg. von 1 bis 3.5 T. TlFl und 1 T. $ZrFl_4$ in Nadeln. Wenn die Lsg. 4 T. TlFl auf 1 T. $ZrFl_4$ enthält, entsteht dasselbe Salz in Form von Prismen von hexagonalem Habitus, die anscheinend verzwillingt sind. Beim Umkristallisieren erhält man stets das Salz in der nadelförmigen Modifikation. WELLS u. FOOTE.

		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Tl	62.47	61.87
Zr	16.58	16.87
Fl	19.84	19.31
H_2O	1.11	1.32
$5TlFl,3ZrFl_4,H_2O$	100.00	99.37

c) $3TlFl,ZrFl_4$. — Entsteht, wenn in der Lsg. 1 T. $ZrFl_4$ auf 4 bis 20 T. TlFl vorhanden ist. — Glänzende Oktaeder. WELLS u. FOOTE.

		WELLS u. FOOTE (Mittel)
Tl	73.24	73.01
Zr	10.80	10.64
Fl	15.96	15.65
$3TlFl,ZrFl_4$	100.00	99.30

ZIRKONIUM UND BLEI.

Zirkoniumbleifluorid. — Kristallinisch. Leichter l. als die Erdalkalidoppelfluoride. Zersetzlich. MARIGNAC.

ZIRKONIUM UND EISEN.

A. *Zirkoniumferrocyanid.* — Durch Fällung neutraler Lsgg. von Zr in der Hitze durch $K_4Fe(CN)_6$ als gelblicher, im Überschuß unl. Niederschlag. CHEVREUL. Die Farbe geht bald in Grünlichblau über. Getrocknet blaues Pulver, l. in Säuren unter Entwicklung von HCN. Zusammensetzung: $Zr_3Fe_2(CN)_{12}$, HORNBERGER, $(ZrO)_2Fe(CN)_6,nH_2O$, MATS WEIBULL (*Acta Lund.* [II] 18, (1881/82) V, 40). Nach LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* 94, (1882) 1625) entsteht die Fällung durch $K_4Fe(CN)_6$ selbst in sehr verd. und sauren Lsgg. — S. a. H. ROSE; SJÖGREN; BERZELIUS.

B. *Zirkoniumferricyanid.* — $K_3Fe(CN)_6$ gibt mit Lsgg. von Zr unter bestimmten Bedingungen einen grünlichen Niederschlag. H. ROSE.

ZIRKONIUM UND NICKEL.

A. *Nickelzirkoniumfluoride.* a) $NiFl_2,ZrFl_4,6H_2O$. — Grüne, trigonale Prismen, mit den entsprechenden Salzen des Si und Sn isomorph. $\alpha = 122^\circ 9'$. (a : c = 1 : 0.5176). Prismen von a{10$\bar{1}$} mit r{100} am Ende. (100) : (010) = *52°50′. Vollkommen spaltbar nach a. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 560). Hinterläßt beim Rösten 53.02 % ZrO_2 und NiO. MARIGNAC.

			MARIGNAC
Ni	59	15.90	15.75
Zr	90	24.26	24.66
6Fl	114	30.73	
$6H_2O$	108	29.11	
$NiFl_2,ZrFl_4,6H_2O$	371	100.00	

b) $2NiFl_2,ZrFl_4,12H_2O$. — Bildet sich leicht aus einer Lsg. der einzelnen Salze, welche HFl und $NiFl_2$ im Überschuß enthält. — Löst sich unverändert in W. Wird erst durch oft wiederholtes Umkristallisieren in meßbaren, schön smaragdgrünen, ziemlich glänzenden, monoklin prismatischen Kristallen erhalten. a : b : c = 1.2110 : 1 : 1.6265; $\beta = 119^\circ 10'$. Selten einfache Kristalle der Kombination c{001}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, ρ{10$\bar{1}$}, meist Zwillinge nach a{100} oder rosettenförmige Drillinge nach der nicht beobachteten Fläche {11$\bar{3}$}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *70°0′; (001) : (111) = *48°4′; (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = 81°27′; (100) : (101) = *25°30′; (101) : (011) = 61°59′; (011) : (01$\bar{1}$) = 70°18′; (100) : (011) = 73°42′. Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* 1, (1906) 545). Beim Kochen der Lsg. fallen einige Flocken von $NiFl_2$ nieder. Hinterläßt beim Rösten 47.13 % ZrO_2 und NiO (ber. 47.22 %). MARIGNAC.

			MARIGNAC
2Ni	118	20.49	20.03
Zr	90	15.62	15.98
8Fl	152	26.39	
$12H_2O$	216	37.50	
$2NiFl_2,ZrFl_4,12H_2O$	576	100.00	

B. *Kaliumnickelzirkoniumfluorid.* $2KFl,NiFl_2,2ZrFl_4,8H_2O$. — Scheidet sich fast vollständig aus den gemischten Lsgg. von $2KFl,ZrFl_4$ und Verb. A) ab. Sind die Lsgg. h. und konz., so erscheinen gewöhnlich zuerst Nadeln von $2KFl,ZrFl_4$, welche sich dann wieder lösen und in grüne glänzende Kristalle des Tripelsalzes umwandeln. — Monoklin prismatisch, von sehr wechselndem Habitus. a : b : c = 0.6589 : 1 : 1.1789; $\beta = 95^\circ 40'$. Hauptsächlich

3 Typen von Kristallen; 1. kurzprismatische von m{110}, a{100}, b{010}, am Ende c{001}, r{101}, q{011}, untergeordnet ρ{10$\bar{1}$}, z{112}, ξ{12$\bar{1}$}, x{121}, k{012}; 2. dicke Prismen von ω{11$\bar{1}$}, ρ und b; c, q, r am Ende; 3. prismatisch in der Zone c, q, b verlängerte Kristalle mit r und ρ. Oft Zwillinge nach c. (110) : (1$\bar{1}$0) = *66°30′; (001) : (100) = *84°20′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = *65°11′; (001) : (110) = 85°16′; (010) : (011) = 40°27′; (110) : (11$\bar{1}$) = 59°07′; (100) : (11$\bar{1}$) = 42°18′; (101) : (011) = 69°3′; (101) : (110) = 42°17′; (00$\bar{1}$) : (110) = 43°45′; ($\bar{1}$01) : (011) = 74°12′; (110) : (011) = 62°3′. Verliert bei 100° kein W., bei höherer Temp. entweicht auch HFl. Marignac (a. a. O., 294); vgl. a. Groth (a. a. O., 569).

			Marignac
2K	78	11.32	10.89
Ni	59	8.56	8.57
2Zr	180	26.13	27.14
12Fl	228	33.09	
$8H_2O$	144	20.90	
$2KFl,NiFl_2,2ZrFl_4,8H_2O$	689	100.00	

ZIRKONIUM UND KUPFER.

A. *Cuprizirkonat* [?]. — Bei der Fällung eines mit Cuprisalz gemischten Zirkoniumsalzes durch überschüssiges NH_3 reißt das Zirkoniumhydroxyd CuO nieder, das nicht durch NH_3 ausziehbar ist, und bildet damit einen himmelblauen, nach dem Glühen smaragdgrünen Nd. In noch feuchtem Zustande tritt er an Ammoniumkarbonat einen Teil des Cu ab, läßt sich aber nicht völlig entfärben. Oxal- oder Essigsäure vermögen das Cu nicht abzuscheiden. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **59**, (1835) 195).

B. *Kupferzirkoniumfluoride.* a) $3CuFl_2,2ZrFl_4,16H_2O$. — Bildet sich beim Auflösen von Kupferkarbonat in einer sauren Lsg. von $ZrFl_4$. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.0798 : 1 : 1.0337; β = 91°46′. Dicke Tafeln mit vorherrschendem c{001} und m{110}, ferner ω{11$\bar{1}$}, σ{20$\bar{1}$}, a{100}, b{010}, o{111}, ζ{11$\bar{2}$}, q{011}, x{211}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *94°22′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 72°38′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 74°20′; (001) : (011) = 45°22′; (001) : (100) = *84°14′; (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = *63°49′; (001) : (110) = 88°48′; (001) : (111) = 53°50′; (001) : (20$\bar{1}$) = 53°3′; (20$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 41°17′. Hinterläßt bei langem Rösten im Mittel 52.44 % ZrO_2 und CuO (ber. 52.30). Löst sich in W. und kristallisiert unverändert aus der Lsg. Aus mit überschüssigem $ZrFl_4$ versetzter Lsg. erhält man beim Abdampfen dicke Kristalle von a) und gleichzeitig blaßblaue Kristallkrusten, fast unl. in W., wahrscheinlich von $ZrFl_4$, mit etwas Kupfersalz imprägniert. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 284). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 546).

b) $2CuFl_2,ZrFl_4,12H_2O$. — Bildet sich auf Zusatz von Kupferkarbonat und HFl zu der Lsg. von a). — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.255 : 1 : 1.661; β = 121°17′. Vorherrschend c{001}, ω{11$\bar{1}$}, kleiner ρ{10$\bar{1}$}, q{011}, o{111}. (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) = *79°10′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 69°53′; (001) : (011) = *54°50′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = *74°32′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 80°13′; (001) : (111) = 81°10′; ($\bar{1}$01) : (011) = 75°2′; (11$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$) = 43°18′; (11$\bar{1}$) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 57°51′. Ll. in k. W. Die Lsg. trübt sich beim Kochen, scheidet $CuFl_2$ [Cuprioxyfluorid?] ab und liefert dann Kristalle von a). Marignac.

a)			Marignac Mittel
3Cu	190.5	20.61	20.34
2Zr	180	19.47	19.85
14Fl	266	28.77	28.84
$16H_2O$	288	31.15	
$3CuFl_2,2ZrFl_4,16H_2O$	924.5	100.00	

b)			Marignac
2Cu	127	21.71	21.86
Zr	90	15.39	15.56
8Fl	152	25.98	
$12H_2O$	216	36.92	
$2CuFl_2,ZrFl_4,12H_2O$	585	100.00	

ZIRKONIUM UND QUECKSILBER.

A. *Zirkonium-Amalgam.* — Läßt man in schwach angefeuchtetes, mit dem positiven Pol verbundenes Zirkoniumoxyd die negative Elektrizität der Voltaschen Säule durch Kaliumamalgam übertreten, so erhält dasselbe die Eigenschaft, in W. einen weißen Staub abzuscheiden, der sich wie ZrO_2 verhält. H. DAVY.

B. *Zirkonium, Quecksilber, Kohlenstoff und Chlor.* — Über die Verb. eines Zirkoniumoxychlorids mit $HgCl,C_6H_5$ s. PETERS (*Ber.* **41**, (1908) 3173).

ZIRKONIUM UND GOLD.

Zirkoniumgoldpurpur. — Bildung auf nassem Wege: BILTZ (*Ber.* **35**, (1902) 4431; **37**, (1904) 1095; *C.-B.* **1903** I, 313; **1904** I, 1123); auf trocknem Wege: MOISSAN (*Compt. rend.* **141**, (1905) 977).

ZIRKONIUM UND PLATIN.

A. *Zirkonylchloroplatinit.* $ZrOCl_2,PtCl_2,8H_2O$ *bzw.* $(ZrO)PtCl_4,8H_2O$. — Wenn man eine Lsg. von 3 Mol. Platinchlorosäure mit 2 Mol. Zirkoniumoxychlorid auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, erhält man ein in vierseitigen Prismen kristallisierendes Salz, das beim Umkristallisieren bei 30° sich aus der sirupösen Lsg. in feinen Nadeln abscheidet. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) Nr. 7, 18).

B. *Zirkonylchloroplatinat.* $ZrOCl_2,PtCl_4,12H_2O$ *bzw.* $(ZrO)PtCl_6,12H_2O$. — Aus einer wss. Lsg. von Zirkonylchlorid und Platinchloridchlorwasserstoffsäure. — Mkr. hellgelbe schief vierseitige Prismen. Schmilzt bei 100° unter Verlust von 6 Mol. H_2O (ber. 14.73; gef. 15.10%). NILSON (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 182).

A.		NILSON
Zr	15.25	16.64
Pt	33.56	31.44
4Cl + O	26.79	
$8H_2O$	24.40	26.00
$(ZrO)PtCl_4,8H_2O$	100.00	

B.		NILSON Mittel
Zr	12.28	12.24
Pt	27.02	27.54
6Cl + O	31.24	
$12H_2O$	29.46	29.18
$(ZrO)PtCl_6,12H_2O$	100.00	

R. Jacoby.

THORIUM.

Grundlegende, umfangreichere und zusammenfassende Arbeiten.

BAHR. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1862**, 415; *Pogg.* **119**, (1863) 572; *J. B.* **1863**, 199; *Ann.* **132**, 227; *J. B.* **1864**, 207.
BERZELIUS. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1829**, 1; *Pogg.* **16**, (1829) 385.
Lehrbuch, 5. Aufl. **2**, 189; **3**, 511.
BÖHM, R. *Chem. Ind.* **29**, (1906) 320, 326, 350, 450 u. 488.
Die Darst. der seltenen Erden, 2 Bde., *Leipzig* **1905**.
CHYDENIUS. *Kemisk Undersökning af Thorjord och Thorsalter, Helsingfors* **1861**; *Pogg.* **119**, (1863) 43; *J. prakt. Chem.* **89**, 464; *J. B.* **1863**, 194.
CLEVE, P. T. *Bidrag till Jordartmetallernas Kemi, I. Torium, Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, Nr. 6, 3; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 115; *J. B.* **1874**, 261. [Im Text ds. Handb. bedeuten die in Klammern gesetzten Zahlen die Seite im Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.]
DAVIDSOHN, J. *Über Verbb. des Th, Dissert., Berlin* **1902**.
DELAFONTAINE. *Arch. phys. nat.* [2] **18**, (1863) 343; *Ann.* **131**, (1864) 100; *J. B.* **1863**, 197.
HERZFELD u. KORN. *Chemie der seltenen Erden, Berlin* **1901**.
JOÜET, C. H. *Index to the Literature of Thorium* 1817—1902, *Washington* **1903**.
KAUFFMANN. *Zur Kenntnis einiger neuer Thoriumsalze. Dissert., Rostock* **1899**.
KOPPEL, I. *Die Chemie des Thoriums, Stuttgart* **1901**.
MEYER, R. J. *Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 416. [Bibliographie der seltenen Erden.]
ROSENHEIM, A., V. SAMTER, J. DAVIDSOHN. *Z. anorg. Chem.* **35**, 424; *C.-B.* **1903** II, 330; *J. B.* **1903**, 478.
SAMTER, V. *Über Verbb. des Th, Dissert., Berlin* **1901**.
TRUCHOT, P. *Les terres rares (minéralogie, propriétés, analyse). Paris* **1898**.
WYROUBOFF, G., u. A. VERNEUIL. *Compt. rend.* **126**, (1898) 340; **127**, (1898) 412, 863; **128**, (1899) 1573; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 219; **21**, (1899) 118; *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 441.

Thorium und seine Verbindungen im allgemeinen.

I. Geschichte. — BERZELIUS glaubte in einigen bei Finbo in der Nähe von Fahlun gef. Mineralien, die allgemein Fossile genannt wurden, und Orthit, Gadolinit, Yttrocerit und Fluocerit waren, eine bis dahin unbekannte Erde gefunden zu haben, die in ihrem chemischen Verhalten Ähnlichkeit mit ZrO_2 zeigte. Er unternahm daher in Gemeinschaft mit GAHN, WALLMANN u. EGGERTZ (*Afhandl. i Fysik, Kemi och Min.* **5**, 76; *Ann. Chim. Phys.* **3**, (1816) 140; **5**, (1817) 8; *Schw.* **16**, (1816) 244, 302; **21**, (1817) 25) eine umfangreiche mineralogische Unters. dieser Mineralien. Nach dem skandinavischen Gott Thor nannte er die neue Erde Thorine. Nachdem eine spätere Unters. von BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **4** II,

315; *J. B.* **1824**, 112; *Lehrb.*, 5. Aufl., II, 189; III, 511) ergeben hatte, daß die vermeintliche neue Erde Yttriumphosphat war, übertrug er (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1829**, 1; *Pogg.* **16**, (1829) 385; *J. B.* **1831**, 98) 1828 bei Entdeckung des ThO_2 den früher gewählten Namen auf diese Verb. und nannte das Mineral, in dem er die neue Erde gefunden hatte, Thorit. — BERGEMANN (*Pogg.* **82**, 561; *Ann.* **80**, 267; *Ber. Berl. Akad.* **1851**, 221; *J. prakt. Chem.* **53**, 239; *Pharm. C.-B.* **1851**, 545; *J. B.* **1851**, 340, 790) glaubte in einem seiner Farbe nach Orangit genannten Mineral [vgl. KRANTZ (*Pogg.* **82**, 586; *Ann.* **80**, 267; *Berz. J. B.* **1851**, 790) eine neue Erde gefunden zu haben, deren Radikal er Donarium nannte. Bald darauf wies aber DAMOUR (*Compt. rend.* **34**, 685; *Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 241; *J. Pharm. Chim.* [3] **22**, 73; *Ann. Min.* [5] **1**, 587; *Ann.* **84**, 237; *Pogg.* **85**, 555; *J. B.* **1852**, 367, 862) und kurz darauf auch BERLIN (*Pogg.* **85**, 556; **87**, 608; *J. prakt. Chem.* **56**, 308; *Ann.* **84**, 238; *J. B.* **1852**, 368; *Ann. Chim. Phys.* **37**, (1853) 68) nach, daß das vermeintliche neue Element Thorium sei. BERGEMANN (*Pogg.* **85**, 558; *Ann.* **84**, 239; *J. B.* **1852**, 367, 863) erkannte dann selbst seinen Irrtum. — Aus einer Abart des Orthits von Stockholm dargestelltes Thoriumdioxyd fand BAHR (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1862**, 415; *Pogg.* **119**, (1863) 572; *J. B.* **1863**, 199; *Chem. N.* **8**, (1864) 175, 185; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 179; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 134) von gewöhnlichem ThO_2 verschieden und bezeichnete dessen Element mit Wasium. NICLÈS (*Compt. rend.* **57**, 740; *J. B.* **1863**, 201; *J. Pharm. Chim.* [3] **45**, (1864) 25; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 316) hielt die neue Erde tür didym- und terbiumhaltiges Y_2O_3, während DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **18**, (1863) 369; *Ann.* **131**, (1864) 368; *J. B.* **1863**, 201) sie für ein Gemisch von Ceriterden ansah. POPP (*Über die Trennung des Ce von La und Di, Dissert., Göttingen* **1864**; *Ann.* **131**, 364; *J. B.* **1864**, 199) vermutete in der neuen Erde cerhaltiges Y_2O_3. Erst eine neue Unters. von BAHR über das Wasiumoxyd (*Ann.* **132**, 227, 281; *J. B.* **1864**, 207) vermochte die vielen Wiedersprüche zu beseitigen und machte es wahrscheinlich, daß das Wasium identisch mit Thorium sei. BAHR fand nämlich, daß sämtliches aus dem Oxalat dargestelltes ThO_2 ein anderes Verhalten zeigte wie das durch Glühen des Hydroxyds erhaltene, und daß dieser Umstand ihn irre geführt hatte. [S. a. den Abschnitt über die Zerlegbarkeit des Th (S 93).]

II. Vorkommen. A. *Allgemeines.* — In der Natur weit verbreitet, obwohl, von den eigentlichen Th-Mineralien abgesehen, meist nur in kleiner Menge. Als eigentliche Th-Mineralien sind Thorianit, Thorit und Orangit zu betrachten. — Die Gesteine, welche die Erdoberfläche bilden, enthalten stets Th, 0.2 bis 3×10^{-5} g in 1 g Substanz. Besonders stark thoriumhaltig ist die Lava des Vesuvs. Im allgemeinen sind Th und U in den meisten Gesteinen in nahezu proportionaler Menge vorhanden. J. JOLY (*Phil. Mag.* [6] **17**, 760; **18**, 140; *C.-B.* **1909** II, 57, 929). Norwegischer Granit enthält etwas Thorium. T. L. PHIPSON (*Chem. N.* **43**, 145; *C.-B.* **1896** I, 1052; *J. B.* **1896**, 538). Von 5 untersuchten Gesteinen war nur eins frei von Th. Je zwei Sorten Syenit und Granit aus den Vogesen und dem oberitalienischen Seengebiet enthielten in 1 g 2 bis 8×10^{-5} g Thorium. G. A. BLANC (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 241; *C.-B.* **1909** II, 929). Unter den sedimentären Gesteinen ergaben kalkhaltige und dolomitische meist einen kleineren Gehalt an Th als 0.1×10^{-5} g in 1 g, 12 Sandsteinarten verschiedenen Fundorts im Mittel 0.54×10^{-5}, 18 verschiedene tonige Gesteine 1.14×10^{-5}. J. JOLY (*Phil. Mag.* [6] **20**, 125, 353; *C.-B.* **1900** II, 592, 995). Th findet sich in verschiedenen Proben von Leinster Granit, an der Ostküste Irlands. A. L. FLETCHER (*Phil. Mag.* [6] **21**, 102; *C.-B.* **1911** I, 753). An den radioaktiven Wrkgg. der Gesteine ist Th weit mehr beteiligt als Radium. BLANC. Das Erdreich in Rom enthält 0.0017 % $Th(OH)_4$, richtiger 0.00145 % Thorium. G. A. BLANC (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 101; *Physikal. Z.* **9**, 294; *C.-B.* **1908** I, 1417, 2111). — Das Seewasser enthält etwa 1×10^{-8} g Th in 1 ccm. J. JOLY (*Phil. Mag.* [6] **17**, 760; *C.-B.* **1909** II, 57). Th im W. von Reichenberg: P. ARTMANN (*Z. Baln.* **3**; *C.-B.* **1910** I, 2135). — Die Atmosphäre weist stets merkliche Mengen von Th-Emanation auf. G. A. BLANC (*Phil. Mag.* [6] **13**, 378; *C.-B.* **1907** I, 1348); WILSON (*Phil. Mag.* [6] **17**, 321; *C.-B.* **1909** I, 872). Das Verhältnis der Emanation von Ra zu der von Th in der Luft wird bei abnehmendem Luftdruck größer; mehr Einfluß hat die Windrichtung. D. PACINI (*Physikal. Z.* **11**, 227; *C.-B.* **1910** I, 1490).

B. *Thorium führende Mineralien.* — Vgl. J. SCHILLING (*D. Vorkommen d. selten. Erden im Mineral-Reich, Berlin u. München* **1904**); SZILARD (*Rad.* **6**, (1909) 233). — Thorit und Orangit sind Umwandlungsprodukte von $ThSiO_4$ mit 81.5 % ThO_2 und 18.5 % SiO_2, woraus ein Teil des ThO_2 entfernt ist und hierfür beträchtliche Mengen H_2O aufgenommen worden sind. Thorit betrachtet man im allgemeinen als weniger reinen Orangit. BREITHAUPT (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **25**, (1866) 82); NORDENSKJÖLD (*Geolog. Fören.* **3**, (1876) 226; *Z. Kryst.* **1**, (1877) 383). Als unreine Umwandlungsprodukte von Thorit sind zu betrachten: Auerlith, Thorogummit, Calciothorit, Mackintoshit, Eukrasit und Freyalith. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 321). — Das Alter des Thorianits ergibt sich aus dem Gehalt an He [s. unten und

bei Thorianit] zu mindestens 250 bis 280 Millionen Jahren. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 379; *C.-B.* **1910** II, 1722). Zwischen dem V. von Th und von He in Mineralien besteht ein genetischer Zusammenhang. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1907) 56; *C.-B.* **1908** I, 442). Gehalt an He: R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, 166; *C.-B.* **1909** I, 1923). Neben Th kommt in einigen Zirkonen, im Monazit u. a. Russium vor. K. D. CHRUSCHTKOFF (*Verh. russ. miner. Ges.; Chem. Ztg.* **14**, (1890) 272). — Radioaktivität [s. a. ds. Handb. III, **2**, 16 u. 1060] der Th-Mineralien: G. F. BARKER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **16**, 161; *C.-B.* **1903** II, 651) [mit Rückblick auf frühere Forschungen]; K. A. HOFMANN u. F. ZERBAN (*Ber.* **36**, 3093; *C.-B.* **1903** II, 983); B. B. BOLTWOOD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **21**, 415; *C.-B.* **1906** II, 215); H. N. MCCOY u. W. H. ROSS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **21**, 433; *C.-B.* **1906** II, 214); H. M. DADOURIAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **21**, 427; *C.-B.* **1906** II, 214). — Im einzelnen:

Adelpholit. — Niobat von Fe und Mn. — Tetragonal. Famela (Finnland). SZILARD (*Rad.* **6**, (1909) 233).

Aeschynit. — S. a. Euxenit und Polymignit. — Niobat und Titanat von Ca, V, Fe, Ce, Di. SZILARD. — Bräunlichschwarz bis schwarz; Strich schwarz. Härte 5 bis 6. — Enthält 22.91% ThO_2. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 153). Mit 1.26 bzw. 8.18% ThO_2. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 88; *C.-B.* **1905** II, 163). Bis 16% ThO_2. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 481). Etwa 10% ThO_2. L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543; *C.-B.* **1895** II, 944). 19% Th im V. von Königshain (Schlesien). SZILARD. Vom Ural (Miask), Ilmengebirge, mit 8.18% bis 23% ThO_2. R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 128; **97**, (1866) 344; **105**, (1868) 321); MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **1867**; *J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 452); C. RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 214; *Ber. Berl. Akad.* **1877**, 656; *Z. d. Geol. Ges.* **29**, (1877) 815; *N. Jahrb. Miner.* **1878**, 529; *J. B.* **1877**, 1344); R. J. STRUTT; 0 bis 13% Thorium. SZILARD.

Allanit. — S. Orthit.

Alvit. — Aussehen wie Zirkon; rötlichbraun, tetragonal; fettglänzend, undurchsichtig, an den Kanten durchscheinend. Härte 5.5; D. 3.601 bis 3.46. — V. von Alve, Helle und Narestö, Norwegen, mit 15.13% ThO_2(?). D. FORBES u. T. DAHLL (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 446).

Ancylit. — Ce-, La-, Di-Mineral. — V. von Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Süd-Grönland, mit 0.2% ThO_2. MAUZELIUS (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 1; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 25; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 651; *C.-B.* **1900** I, 1304).

Anneródit. — Tetragonal. SZILARD. — V. von Anneröd bei Moss mit 2.37% ThO_2. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **5**, (1880) 326; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 495).

Auerlit. — Ungefähr $ThO_2,{}^1/_3P_2O_5,SiO_2,2H_2O$. Mit 8 bis 10 Mol. H_2O. SZILARD. — Schwach zitronengelb bis tief braunrot, undurchsichtig. Tetragonal. Sehr spröde. Härte 2.5 bis 3; D. 4.422 bis 4.766 (Freeman Zircon-Grube am Green River (Nord-Carolina)), 4.051 bis 4.075 (Price Land). W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 461; **41**, (1891) 438; *C.-B.* **1889** I, 139; **1891** II, 78). In verwitterten Granit- und Gneisfelsen, innig vergesellschaftet mit Zirkon. — V. von der Freeman-Grube mit 69.23% und 70.13% ThO_2, HIDDEN u. MACKINTOSH; 61% bis 63% Th; von Price Land mit 63% bis 65% Th, SZILARD; 72.16% ThO_2. HIDDEN u. MACKINTOSH.

Bastnäsit. (Fluocerit). — S. a. Tysonit. — Fluorokarbonat von Ce, Di, La. SZILARD. D.^{27} 5.12. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 51; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 95). — V. von Cheyenne Mountain bei Pike's Peak, Col., mit 0.10% ThO_2(?). HILLEBRAND. 8% bis 27% Th. SZILARD.

Blomstrandit. — Tantalat, Titanat, Niobat von U, Fe, Ca und den Yttererden. SZILARD. Offenbar isomorphe Mischung von Metatitanaten und -Niobaten des $(Y,Ce\ usw.)_2O_3$, (Ca, Fe usw.) O, (Th,U usw.) O_2. O. HAUSER u. H. HERZFELD (*C.-B. Miner.* **1910**, 756; *C.-B.* **1911** I, 256). — Rhombisch. SZILARD. Grünlichbraun. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321; *C.-B.* **1911** I, 680). Völlig durchsichtig, auf frischem Bruch schwarz mit fettigem Glasglanz; flachmuschliger Bruch. D. 5.0, Härte 5.5 HAUSER u. HERZFELD. — Von Ambolotara bei Betafo, mit 1.30% ThO_2, LACROIX; von Eitland; Firkstadt, Kirchspiel Iveland; Nohl, Urstad (Schweden), mit 6.8% Th; von Möreljaer, Salterö, mit 2.72% Th, SZILARD; von Miask (Ural) mit 7.93% ThO_2. HAUSER u. HERZFELD.

Bröggerit. — S. a. Uraninit. — U_3O_8 mit Th, Pb, Fe. — Schwarz oder braunschwarz, oktaedrisch. SZILARD. D. 8.75, BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 59; *J. prakt. Chem.* [2] **29**, 191; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **27**, 493; *J. B.* **1884**, 1938); 8.893 (Anneröd), 9.145 bzw. 8.320 (Ehrstad), 8.966 (Skraatorp), 8.930 (Huggenäskilen), W. F. HILLEBRAND bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 315). — V. von Anneröd bei Moss (Ostküste des Christianiafjords) mit 5.64% ThO_2, BLOMSTRAND; 6.00% ThO_2, HILLEBRAND; Brancheville mit 6.3% Th; Caro-

lina (Nord-) mit 2.2% Th, SZILARD; Elvestad mit 8.48 bzw. (mit anderen Bestandteilen) 8.43% ThO_2, HILLEBRAND; Garta (Arendal) mit 3.5% bis 4.5% Th, SZILARD; Huggenäskilen mit 6.63% ThO_2, HILLEBRAND; Middletown mit 8.2% Th; Raade (bei Moss) mit 5.25% Th, SZILARD; 4.66% und 5.27% ThO_2, K. A. HOFMANN u. W. HEIDEPRIEM (*Ber.* **34**, 914; *C.-B.* **1901** I, 1085); Skraatorp mit 8.98% ThO_2, HILLEBRAND; Texas mit 4.9% bis 6.0% Thorium. SZILARD.

Calciothorit. — $2Ca_2SiO_4,5ThSiO_4$, etwa $10H_2O$. — Weinrot. Amorph. Härte 4.5; D. 4.114. — Von Arö und Låven nach P. T. CLEVE 59.35% ThO_2. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **1887**, 259; *Z. Kryst.* **16**, (1890) 127; *C.-B.* **1890** II, 413).

Cappelenit. — Borosilikat von Y und Ba. — Hexagonal. SZILARD. — Von Klein Arö nach CLEVE mit 0.79% ThO_2. W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **7**, (1885) 599; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 504; **16**, (1890) 1, 462; *C.-B.* **1890** II, 458).

Caryocerit. — S. a. Steenstrupit. — Fluorsilikat von Ce, Y, Th; von Ta, B, usw. — Rhombische tafelförmige Kristalle. — Von Stockö, Aröscheren, Groß Arö, mit 11.2% Thorium. SZILARD.

Cerit. — Silikat der Metalle der Ce-Gruppe. — Rhombisch. SZILARD. — Von Batum (Kaukasus) mit 0.73% ThO_2. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 345; *Pharm. Z. Rußl.* **35**, (1896) 263; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 514).

Certitanit. — S. Cerit.

Cleveit. — S. a. Uraninit. — Uraninit mit Th, Y, Ce, La, Pb. — Bräunlichschwarze kubische Kristalle, in gewissen Fällen durch das Dodekaeder näher bestimmt. SZILARD. Regulär. $D.^{20}$ 7.49, A. E. NORDENSKJÖLD (*N. Jahrb. Miner.* **1878**, 406; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 201; *J. B.* **1878**, 1216). D. 7.500. W. F. HILLEBRAND bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 315). — Von Arendal mit 4.15% bzw. (+ seltene Erden) 3.66% ThO_2, HILLEBRAND; Christianiafjord mit 4.60% ThO_2, C. W. BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **137**, (1884) 200); Garta bei Arendal mit 4.76% ThO_2 (korrigiert), A. E. NORDENSKJÖLD; Johanngeorgenstadt mit 4.1% Th. SZILARD. Außerdem V. in Llano Co., Texas; Marietta, S. C.; Villeneuve, Quebec. SZILARD.

Cordylit (Baryum-Parisit). — Fluorkarbonat der Metalle der Ce-Gruppe. — Hexagonal. SZILARD. — Von Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Süd-Grönland, mit 0.30% ThO_2. MAUZELIUS bei G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 24; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 25; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 647; *C.-B.* **1900** I, 1305).

Cyrtolit. — Silikat von Zr, Ca und von seltenen Erden. — Braunrötlich, tetragonal. SZILARD. Braune kristallinische Massen. D. 3.60 bis 3.70. W. F. HILLEBRAND (*Proc. Colorado Sc. Soc.* **3**, (1888) I, 44; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 639), auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 276). — Von Alve mit 13.00% Th, SZILARD; Devils Head Mountain, Douglas Co., Colorado, Pikes Peak Distrikt, mit 1.16% und weniger ThO_2, HILLEBRAND; Llano Co., Texas, mit 5.05% ThO_2, R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163); Mount Antero Caffee Co., Col., mit 0.65% ThO_2. GENTH u. PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1892) 381; *Z. Kryst.* **23**, (1894) 598).

Erdmannit (Homilit, Orthit). — Borosilikate von Fe und Ca; Zr, Th, Al, Y, Ce, Li, La, Be usw. — Lamellenförmige oder granulierte M., die in Feldspat eingelagert ist. SZILARD. Dunkellauchgrün. — Von Stockö bei Brevig mit 9.93% ThO_2. ENGSTRÖM (*Undersökning af nogra mineral, som innehålla sällsynta jordarter, Dissert., Upsala* **1877**, 28; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 200; *J. B.* **1879**, 1207).

Eukolit-Titanit. — Silikat von Ti, Pb, Zr, Ce, Y, Th. — Bräunlich rhomboedrisch. SZILARD. — Vom Langesundfjord mit 0.18% ThO_2. LINDSTRÖM bei BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 514).

Eukrasit. — Silikat von Th und von Ce, Y, Er, Zr, Fe, Sn, Ti. — Graugelblich. Amorph. SZILARD. Schwarzbraun, fettglänzend. — Von Barkevik (Norwegen) mit 35.96% ThO_2. PAYKULL (*Geol. Fören.* **3**, (1877) 350; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 308); BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 129).

Euxenit. — S. a. Aeschynit und Polykras. — Titanniobat von Y, Er, Ce, Th, U. — Rhombisch, selten in Kristallen, im allgemeinen massig. SZILARD. Bräunlichschwarz bis schwarz, dem Aeschynit im Äußeren sehr ähnlich. Härte 5 bis 6. L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543; *C.-B.* **1895** II, 944). Blauschwarz. D. 4.862. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321; *C.-B.* **1911** I, 680). — Von Alve mit 3.15% Th, SZILARD; Ambolotara bei Betafo mit 1.54% ThO_2, LACROIX; Arendal mit 6.28% ThO_2, CHYDENIUS (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 433); 2.72% ThO_2, R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163); Embabaan, Swaziland, Südafrika, mit 0.61% ThO_2, PRIOR (*Miner. Mag.* **12**, (1898) 96;

Z. Kryst. **32**, (1900) 279); aus Norwegen mit etwa 3% bis 4% Th, SCHMELCK; vom Sätersdal (Südnorwegen) mit 3.32% ThO_2. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 1; *C.-B.* **1911** I, 751). Ferneres V.: Helle, Mörjär Röstöl, Salterö (Fertland), Hvaler bei Frederikstad. SZILARD.

Fergusonit. — Orthoniobat und Tantalat von Y und Er; Ce, Di, La, Ca. — Schwarzbräunlich. Tetragonal. Glasiger Bruch. SZILARD. — V. von: Arendal (Helle) mit 4% bis 6% Th. SZILARD. Grassy Creek (Glimmergrube). W. E. HIDDEN. Hampemyr, Norwegen, mit 3.44% Thorium. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 134). Semersok (Grönland) mit 3.1% Th. SZILARD. Llano Co., Texas (Buffton, am Colorado River), mit 0.8% bis 3.4% ThO_2. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474, 477; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 92; *C.-B.* **1890** I, 282). Tromve (Berg in Rade) mit 2.2% Thorium. SZILARD. Kein Th konnten aus norwegischem Material (Arendal) G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 1676) abscheiden.

Fluocerit. — S. Bastnäsit.

Fluorit. — Mineral aus Südgrönland enthält Thorium. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 1; *C.-B.* **1911** I, 751). In 1 g Mineral von Ivitgut (Grönland) 18.2×10^{-4} g ThO_2. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 195).

Freyalith. — Silikat von Th, Ce, La, Di, Al, Zr, Fe, Mn. SZILARD. Gallertartige Modifikation von Thorit und andern Mineralien. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, 131; *C.-B.* **1890** II, 413). — Gelblich, äußerlich harzig. SZILARD. — Von Barkevikscheeren mit 28.39% ThO_2, DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 33; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 637), BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 131); Brevig mit 6.31% $ThO_2 + ZrO_2$. A. DAMOUR (*Z. Kryst.* **3**, 637; *J.-B.* **1879**, 1237).

Gadolinit. — S. a. Rowlandit und Yttrialit. — $Be_2FeY_2Si_2O_{10}$, mit Th, Ce, Di, La, Ca. — Schwarz, schwarzgrünlich, bräunlich; monoklin, massig; muscheliger Bruch. SZILARD (*Rad.* **6**, (1909) 233). D. 4.382 u. 4.536. G. TSCHERNIK. $D.^{17.4}$ 4.239 (Llano Co.), $D.^{17}$ 4.56, $D.^{25.5}$ 4.59 (Devils Head Mountain). L. G. EAKINS (*Proc. Colorado Scient. Soc.* **2**, I, 32; *Chem. N.* **53**, (1886) 282; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 493; *U. St. Geol. Surv. Bull.* **64**, (1890) 40; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 449). Ist pyrolumineszent; erglimmt bei etwa 430° durch die ganze Masse unter Abspaltung von H_2O infolge exothermischer Umlagerung. K. A. HOFMANN u. F. ZERBAN (*Ber.* **36**, 3093; *C.-B.* **1903** II, 983). — Tabelle aller bekannten Gadolinitanalysen: G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 287). Norwegischer mit etwa 1% ThO_2. AUER V. WELSBACH (*Monatsh.* **4**, (1883) 630; **5**, (1884) 508). Enthält etwa 0.5% ThO_2, L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543); mitunter über 6% ThO_2. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 481). V. von: Broddbo mit 0.37% ThO_2, PETERSSON (*Dissert., Upsala* **1890**; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 377); 0 bis 0.72% Thorium. SZILARD. Carlberg, Stora Funa, Dalekarlien, mit 0.83% ThO_2. PETERSSON. Colorado mit 0.4% ThO_2. J. SCHILLING (*D. V. d. selten. Erden, Berlin u. München* **1904**, 64). Devils Head Mountain, Douglas Co., Col., mit 0.89% bzw. 0.81% ThO_2. EAKINS. Hitteröe mit 0.35% ThO_2, BLOMSTRAND (*Lunds Årsskr.* **1888**, 24; *Geol. Fören.* **8**, (1886) 442; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 366); 0.39% ThO_2. W. PETERSSON (*Geol. Fören.* **12**, (1890) 275) bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **42**, (1907) 438). Idaho mit 0.30% bzw. 2.77% ThO_2. TSCHERNIK. Kårarfvet mit 0.32% ThO_2 (Gamla), Spur (Nya). PETERSSON. Kragerö mit 0.65% Th. SZILARD. Llano Co., Texas, mit 0.58% ThO_2. EAKINS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **64**, (1890) 40; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 449). Malö (bei Grimstad), Norwegen, mit 0.88% ThO_2, PETERSSON; 0 bis 0.30% Thorium. SZILARD. Torsåker mit 0.75% ThO_2. PETERSSON. Ytterby mit 1.0% ThO_2, BAHR (*Öfvers. af. k. Vetensk. Akad. Förh.* **1862**, 415); 0.32% ThO_2, BLOMSTRAND. 0.6% ThO_2, J. SCHILLING; 8.60% ThO_2. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163). In einer größeren Zahl von Gadoliniten aus Ytterby wurde kein Th gef. C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1887**, 253; *C.-B.* **1887**, 1098).

Gummit (Eliasit, Pittinit). — $(Ba,Ca,Pb)U_5SiO_{12},6H_2O$. Zersetzungs-Prod. des Uraninits. — Kristallinisch oder amorph, gelborangenfarbig. — Mitchell Co. (Nord-Carolina) mit 0.28% Th. SZILARD.

Hellandit. — Von Kragerö (Norwegen) mit 0.5% Th, SZILARD (*Rad.* **6**, (1909) 233); Lindvidskollen mit 0.62% ThO_2. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **42**, (1907) 430).

Johnstrupit. — Silikat von Ce, Te, Th, Y, Al, Ca etc. — Monoklin. Grün, gelblich oder bräunlich. SZILARD. — Vom Langesundfjord mit 0.79% ThO_2. BÄCKSTRÖM bei BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 1, 81).

Karyocerit. — Von Aröscheeren bei Stocköe mit 13.64% ThO_2. CLEVE bei BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, 1, 478; *C.-B.* **1890** II, 458).

Kochelit. — Ähnliche Zus. wie Fergusonit. — Gelblich. Tetragonal (?) — Von Schreiberhau (Schlesien) mit 1.1% Th, SZILARD; 1.23% ThO_2. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **20**, (1867) 250).

Koppit (Pyrochlor). — Von Scheelingen am Kaiserstuhl, Baden, mit 10.1% $ThO_2 + CeO_2$. KNOP (*Der Kaiserstuhl im Breisgau* **1882**, 44).

Loranskit. — Von Impilax bei Pithäranta (Finnland) mit 20.0% ThO_2. Nicolajeff (*Verh. russ. miner. Ges.* **35**, (1897) II, 11; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 505).

Mackintoshit. — $UO_2,3ThO_2,3SiO_2,3H_2O$. — Schwarze massige undurchsichtige tetragonale Kristalle. Szilard. Härte 5.5, D.[21] 5.438. — Von Llano Co., Texas (eingebettet teils in Thorogummit, teils in Cyrtolit), mit 45.3% ThO_2 (+ Ce_2O_3). W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**); C. C. Hidden u. W. F. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, 98; *Ber.* **26**, 755; *C.-B.* **1893** II, 831) [auch bei F. W. Clarke (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 276)].

Marignacit. — Varietät des Pyrochlor; Tantalat, Silikat, Titanat. — Reguläre Oktaeder. — Von Wansan, Wisconsin, mit 0.16% Thorium. Szilard.

Melacon. — S. Cyrtolit.

Melanocerit. — Fluorsilikat von Ce, Y, Ca, Th, La, Di, Ta. — Braune durchsichtige tafelförmige rhomboedrische Kristalle. Szilard. – Von der Insel Kjeö bei Barkevik mit 1.7% ThO_2, W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, 1; *C.-B.* **1890** II, 458); Langesundfjord mit 1.66% ThO_2. Cleve bei Brögger (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 256; *Z. Kryst.* **16**, (1890) 468).

Monazit. — S. a. Monazitsand. — [Literaturregister bei H. L. Bowmann (*Z. Kryst.* **33**, (1900) 113); Zusammenstellung der kristallographischen, optischen und chemischen Literatur bei R. Scharizer (*Z. Kryst.* **12**, (1887) 265). Aktivität [s. a. S. 70 und ds. Handb. III, **2**, 16 u. 1060]; F. Giesel (*Ber.* **38**, 2334; *C.-B.* **1905** II, 386). Weiteres bei Ce in diesem Bande]. — Allgemeine Formel $xTh_3(PO_4)_4,y(Ce,La,Nd,Pr)_4(PO_4)_4$. Das erste Glied ist primärer Bestandteil, aus dem sich Thorit durch Verwitterung gebildet hat. O. Mann (*Beiträge zur Kenntnis versch. Miner., Dissert., Leipzig* **1904**; *N. Jahrb. Min.* **1905** II, 189; *C.-B.* **1905** I, 1551). Th muß an Phosphorsäure gebunden sein. Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160); R. Böhm (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 322); O. Kress u. F. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 640; *C.-B.* **1909** II, 858). ThO_2 ist ein Bestandteil des Monazits und keine Verunreinigung, Blomstrand (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 109; **20**, (1892) 367); ist eine Verunreinigung durch Thorit. Penfield (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 250; **36**, (1888) 322; *Z. Kryst.* **17**, (1890) 407); [ungenannter Autor] (*St. u. Eisen* **16**, (1896) 745; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) *Rep.* 249; *C.-B.* **1897**, 1028). Zugunsten der Anschauung, daß Th ein Bestandteil des Phosphats Monazit sein muß, spricht auch ein Vorkommen (in Bandeirinha, Minas [vgl. weiter unten]) von Th-haltigem Monazit, der frei von SiO_2 ist. E. Hussak u. J. Reitinger (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 550); Reitinger (*Über Monazit, Xenotim, Senaït u. natürl. Zirkonoxyd aus Brasilien, Dissert., München* **1902**, 25). Auch aus feinst gepulvertem Monazit kann durch HCl nicht sämtliches ThO_2 ausgezogen werden, was der Fall sein müßte, wenn Thorit ausschließlich die Ursache des Gehalts an Th wäre. Drossbach (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 587). — Enthält 0.605% bis 2.43% ThO_2. R. J. Strutt (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 88; *C.-B.* **1905** II, 163).

V. und Gehalt an Th im einzelnen: Arendal, 9.57% Th bzw. 7.14% Th (Narestö), Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 99); Rammelsberg (*Z. d. Geol. Ges.* **29**, (1877) 79; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 101); Wöhler (*Pogg.* **67**, (1846) 424); 8.3% bis 10.2% Thorium. Szilard. — Batum, in einer vorwiegend aus Magnetit bestehenden Schlichprobe von Probeschürfen, nahe der türkischen Grenze, 1.01% ThO_2. G. Tschernik (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385; *C.-B.* **1905** II, 697). — Blatheram Creek bei Deepwater, Neusüdwales, auf primärer Lagerstätte, D. 5.119, 1.63% ThO_2. C. Anderson (*Rec. Austral. Mus.* **5**, (1904) 258; *Z. Kryst.* **42**, (1906) 391). — In den Blauen Bergen (nördliche Ausläufer), 8.0% ThO_2. P. Drossbach (*Ber.* **29**, 2452; *C.-B.* **1896** II, 1085). — Brasilien, in Alcobaca (an der Seeküste) im Süden der Provinz Bahia, in den Gold- und Diamantminen bei Salabro und Caravellas, Minas-Geraes, Rio de Janeiro und Sao Paulo. H. B. C. Nitze (*J. Franklin Inst.* **1897**; *Dingl.* **306**, 144; *C.-B.* **1897** II, 1113). Hauptsächlich in den Sandbänken an der Südküste von Bahia, H. B. C. Nitze (*J. Gasbel.* **1896**, 88; *C.-B.* **1896** I, 666); 1.54% ThO_2, R. J. Strutt; ½ bis 1½% ThO_2. G. P. Drossbach (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 481). Bandeirinha, Minas, 1.09% ThO_2, E. Hussak u. J. Reitinger (*Z. Kryst.* **37**, 550; *C.-B.* **1903** II, 903); Caravellas. Gorceix (*Compt. rend.* **100**, (1885) 356; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 643). — Carolina: Ufer des Silber-, Süd- und Nord-Muddy-Flusses, an der Henry- und Jacobs-Gabelung des Catawba-Flusses, am ersten und zweiten Broadriver, Nitze (*J. Gasbel.* **39**, (1896) 88); 18.01% Th (Nord-Carolina). Thorpe (*Chem. N.* **72**, (1895) 32; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 222). Alexander Co., 1.48% ThO_2, S. L. Penfield u. E. S. Sperry (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **21**, (1881) 159; [3] **36**, (1888) 322); 1.48% ThO_2, Nitze (*J. Franklin Inst.* **1897**; *Dingl.* **304**, (1897) 144); 1% bis 5.6% Thorium. Szilard (*Rad.* **6**, (1909) 233). Franklin, Macon Co., Nord-Carolina (einige Kristalle durch UO_2 grün). W. E. Hidden u. J. H. Pratt (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, (1898) 463). Mills Goldgrube, Brindletown District, Burke Co., 6.24% bis 6.68% ThO_2, Penfield (*Am. J. sci. Sill.* [3] **24**, (1882) 252; *J. B.* **1883**, 186); 6.49 ThO_2, Nitze. — Ceylon, im Sande einiger Flüsse, 10% ThO_2. R. Dunstan (*J. Gaslight.*, No. 2271, 518).

— Christianiafjord, Hvalö, 9.05% Thorium. Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 99). — Cornwall. Church (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, (1865) 259). — Fahlun (Schweden), 0.8% ThO_2. R. J. Strutt. — Holma bei Luhr, Nord Bohuslän, 10.39% Thorium. Blomstrand (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 171; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 109). — Idaho (?), 2.52% ThO_2. G. Tschernik (*Verh. russ. miner. Ges.* **42**, 9; *Z. Kryst.* **43**, 68; *C.-B.* **1907** I, 1215). — Ilmengebirge (Sibirien), 5.55% bzw. 16.64% bzw. 17.82% ThO_2. C. W. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 269). — Johannesberg (Schweden). Watts (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 181). — Korarfvet bei Fahlun, Radominsky (*Ber.* **7**, (1874) 483); 8.31% Thorium. Blomstrand (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 171; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 109). — Ladogasee (Kirchspiele Sordawala und Impilaks, in Pegmatitgängen), 5.65% bis 9.50% ThO_2. W. Ramsay u. A. Zilliacus (*Öfvers. Finska Vetensk. Societ. Förh.* **39**, (1897); *N. Jahrb. Min.* **1900** I, 17; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 317; *C.-B.* **1899** II, 75). — Miask (Sibirien). Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1851) 446). — Moos (Dillingsö), 3.81% bis 9.60%, 4.54% bis 9.20% bzw. 9.34% Th (Lönnely in Råde). Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 99). — Neu Granada, 18% ThO_2. Bluman. — Nil-Saint-Vincent (Brabant). W. Prinz (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 313; *C.-B.* **1904** I, 1668). — Norwegen, 3% bis 12% ThO_2, L. Schmelck (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543); 1.21% ThO_2, R. J. Strutt; 4.9% ThO_2. G. P. Drossbach (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 481). — Norwich (Conn). Damour. — Pisek, Böhmen, 12% bis 16% Th, Szilard; 5.85% Thorium, Preis bei Vrba (*Ber. Böhm. Ges.* **1897**, No. 19; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 526). — Peltons Quarry, Portland, Conn., 8.3% ThO_2, Penfield (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 252; *J. B.* **1883**, 1861); 8.25% Thorium. Nitze. — Råde (Norwegen), 8.4% ThO_2. J. Schilling (*D. V. d. selten. Erd., Berlin u. München* **1904**, 42; *Dingl.* **306**, (1897) 144). — Richmond River, Neusüdwales, 0.46% bzw. 0.57% ThO_2. H. Mingaye (*Rec. Geol. Surv. N.-S.-Wales* **7**, 222; *N. Jahrb. Miner.* **1907** I, 412; *C.-B.* **1907** II, 628). — Rio Chico bei Antioquia, Columbia (Goldgruben). H. B. Nitze (*J. Franklin Inst.* **1897**; *Dingl.* **306**, 144; *C.-B.* **1897** II, 1113). — Rio Paraguassei (Diamantsand) in Bahia, 10.05% ThO_2. E. Hussak u. J. Reitinger (*Z. Kryst.* **37**, 550; *C.-B.* **1903** II, 903). — Senarkafluß in Rußland, H. B. C. Nitze (a. a. O. und *J. Gasbel.* **39**, 88; *C.-B.* **1896** I, 666); 17.95% ThO_2, Kersten (*Pogg.* **47**, (1839) 395; *J. B.* **1841**, 245); 32.42% ThO_2. Hermann (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 112). — Swaziland (Südafrika) in Zinnsanden. W. E. Hidden u. J. H. Pratt (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **6**, (1898) 463). — Vegetable Creek, Grafschaft Gough, Neusüdwales, 1.23% ThO_2. A. Liversidge (*The Minerals of New South Wales*, II. Edit., Sidney **1882**; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 87; *J. B.* **1883**, 1862). — Villeneuve, Ottawa Co., Quebec, Canada, 12.60% ThO_2. F. A. Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 203; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 88); G. C. Hoffmann (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, (1887) 73). — Virginia, Mica-Grube, Amelia Court House, 18.6% Th, F. P. Dunnington (*Am. Chem. J.* **4**, 138; *J. B.* **1883**, (1862); König bei Lewis (*Proc. Acad. Nat. Sc. Philad.* **1882**, 100; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 424); 2.43% ThO_2, R. J. Strutt (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, (1905) 95); 14.23% ThO_2 (Amelia Co.). Penfield (*Am. J. sci. Sill.* [3] **24**, (1882) 252).

Monazit-Edwardsit. — Härte 4.5; D. 4.2 bzw. 4.6. — Vorkommen: Ural (?) mit 15.8% Thorium. Szilard. Fälle des Yantic, Norwich, Conn. Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **32**, (1837) 162; *J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 185; *J. B.* **1839**, 235).

Monazitoid. — Braun, glänzend, Bruch kleinmuschelig ins Splittrige. Stark durchscheinend. Härte wie Apatit. D. 5.281. — Vorkommen: Miask. Hermann (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 31). Vom Ural mit 28.5% Thorium. Szilard.

Monazitsand. — Zusammenstellung der Arbeiten: Böhm (*Die Darst. der seltenen Erden, Leipzig* **1905**, II, 82). Nach Nitze (*Bull. Geol. Surv. N. Carolina*, **1895**) liegen die für den Handel in Betracht kommenden Monazitsandablagerungen im Schwemmland der Flüsse und in deren Untergründen sowie in Sandablagerungen längs der Seeküste. Die geographischen Striche, in denen solche abbaufähige Monazitablagerungen gefunden werden, sind sehr beschränkt an Zahl und finden sich, so viel wir heute wissen, nur in Nord- und Süd-Carolina, in den Vereinigten Staaten, an der brasilianischen Küste, am Senarkafluß in Rußland und vereinzelt in Australien. Böhm (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 3). Monazitsand findet sich in den Vereinigten Staaten (Nord- und Süd-Carolina, 1600 Quadratmeilen, Idaho), Canada (Ottawa), Brasilien (Bahia, Minas Geraes, Goyaz und Rio de Janeiro), England, Schweden, Norwegen und Frankreich: P. Truchot (*Chem. N.* **77**, 134 u. 145; *J. B.* **1898**, 528). V. in Amerika an vielen Stellen, z. B. in Nordamerika in Canada und Connecticut, Yorktown (Winchester Co., N.-J.), Carolina, Virginia; in Brasilien bei Antioquia, Bahia, Minas Geraes, Caravellas und S. Pedro, sowie in Rio Chico, Villa Bella, Cuyabá und Goyaz. Gehalt 0.23% bis 7.6% ThO_2. R. J. Gray (*Chem. Ztg.* **19**, 705; *J. B.* **1895**, 690). Die besten Monazitsande enthalten 4% bis 7% ThO_2. H. B. C. Nitze (*J. Franklin Inst.*; *Dingl.* **306**, (1897) 144). Vgl. ferner: Berichte der amerikanischen Konsulate in Frankfurt a. M., Berlin, Cöln, Ham-

burg, Gothenburg und Bahia (*Gas World* **1895**, 519); Bericht des IMPERIAL INSTITUTE (*J. Gaslight.* Nr. 2221, 676; *J. Gasbel.* **49**, (1906) 153).

Vorkommen im einzelnen. — Brasilien (*J. Gaslight.*, No. 2312 (1907) 626); mit 0.5% bis 1.5% ThO_2. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, 481; *J. B.* **1895**, 666). Einzelne Fundorte: Bahia, 1.2% ThO_2. R. J. GRAY (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 706). Cunururatiba im Distrikt von Prado, südlich von Bahia (2 bis 3 km langer schmaler Streifen). F. KATZER (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, 231; *C.-B.* **1905** II, 269). In Espirito Santo kommen folgende Küstenstreifen (zusammen 68.3 km) als Monazitsandlager in Betracht: Canto do Mangue, Contorno (in der Bucht von Guarapary), Praia do Diogo (nördlich der Bucht von Guarapary), Route de Guarapary, von Canto do Riacho bis Ponte de Castelhano, Küste von der Castelhanospitze bis Itapemirim, von der Barre bei Itapemirim bis Bôa Vista. Gehalt an ThO_2: Guarapary 50% bis 65%, Benevente 45% bis 75%, Itapemirim 10% bis 72.5%. A. DIESELDORFF (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 411). Goyaz, 7.6% ThO_2. GRAY. Minas Geraes, 2.4% ThO_2, GRAY; RT. (*Berg- u. hüttenm. Rundsch.* **1907**, No. 19). Rio Chico, 4.8% ThO_2. GRAY. Rio Parhyba bei Sapucaia (Rio de Janeiro), Rio Mucury, Rio Preto. RT. Villa Bella, 5.3% ThO_2, GRAY. — Carolina: Nordcarolina, 1.43% Th, GLASER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 614); 2.42%. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 10). Nord- und Süd-Carolina, 0.23% bis 0.80% ThO_2. GRAY. Bellewood, GLASER; 1.1% Thorium. SZILARD. Shelby, GLASER; 2.5% Thorium. SZILARD. — Connecticut, 1.4% Thorium. GRAY. — Idaho, Boise City, 1.2% ThO_2. HILLEBRAND bei LINDGREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **43**, (1897) 63). — Transvaal, bis 12.5% ThO_2. DIESELHORST. — Quebec, 1.1% ThO_2. GRAY. — Queensland, 0.05% ThO_2. IMPERIAL INSTITUTE (*J. Gaslight.* No. 2221, 676; *J. Gasbel.* **49**, (1906) 153).

Monazit-Turnerit. — Von Arendal mit 8.3% bis 10.2% Th; Australien (?), 1.0% Th; Nord-Bohuslän (Schweden), 9.8% Th; Burke Co. und Portland Co., 5.13% bis 13% Th; Canada, 11% Th; Carolina (Nord-), 15.8% Th; Ilmengebirge, 4.4% bis 15.8% Th; Korarfvet, 7.3% Th; Moss, 4% bis 8% Th; Virginia, 16.3% Thorium. SZILARD.

Mosandrit. — Silikat und Titanat von Ce und seltenen Erden. — Monokline lange Kristalle; braune, rötliche, grüne Prismen; gelbliches Pulver. SZILARD. — Enthält 0.55% ThO_2 (Mittel). W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, 1; *C.-B.* **1890** II, 412). Von Barkevik mit 0.28% Th, SZILARD; Låven mit 0.34% ThO_2, BÄCKSTRÖM bei BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 80); von Stockö. SZILARD.

Nivenit. — S. a. Uraninit, Cleveit. — Dieselbe Zus. wie Cleveit. SZILARD (*Rad.* **6**, (1909) 233). $9RO,4NO_3,3H_2O$, wo RO durch äq. Mengen $R_2O_3 + RO_2$ ersetzt werden kann. Wasserhaltiges Th-Y-Pb-Uranat. — Sammtschwarz. Härte 5.5. D. 8.01. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 481; *C.-B.* **1890** I, 282; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 91). D. 8.29. W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **90**; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 570). — Von Bluffton, am westlichen Ufer des Coloradoflusses, Llano Co., Texas, mit etwa 7.57% ThO_2, HIDDEN u. MACKINTOSH; 6.69% ThO_2. HILLEBRAND [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 314)].

Orangit. — S. a. Thorit und Anfang dieses Abschnitts (S. 69). — Von gleicher Zus. wie Thorit. — Gelbe, orangenfarbige tetragonale Kristalle, auch massig. SZILARD. Kristallographische Angaben bei ZSCHAU (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, 359; *J. B.* **1858**, 708); DAUBER (*Pogg.* **93**, 250; *C.-B.* **1854**, 836). Orangegelb bis schwarz, gewöhnlich durchscheinend mit starkem Glasglanz, Strich gelb bis braun, Härte wie Thorit. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543; *C.-B.* **1895** II, 944). Härte 4.5. D. 5.34 bis 5.397, A. KRANTZ (*Pogg.* **82**, 586; *J. B.* **1851**, 790); 5.36, G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385; *C.-B.* **1905** II, 697); 5.397, BERGEMANN (*Pogg.* **85**, (1852) 561); 5.19, DAMOUR (*Compt. rend.* **34**, (1852) 685); 4.322, W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 440); 4.888 bis 5.205. CHYDENIUS (*Dissert., Helsingfors* **1861**; *Pogg.* **119**, (1861) 47; *J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 464; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 130). — Enthält 71.65% ThO_2, P. TRUCHOT (*Chem. N.* **71**, 134; *J. B.* **1898**, 528); etwa 70% ThO_2, nebst Ferriuranat, CaO und geringen Mengen Cer- und Yttererden. L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543; *C.-B.* **1895** II, 944). An einzelnen Fundstätten: Arendal, 69.92 bzw. 69.98 bzw. 70.02% ThO_2, J. SCHILLING (*Dissert., Heidelberg* **1901**; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 921); 74.20% ThO_2. J. SCHILLING (*D. V. der selt. Erden, Berlin und München* **1904**, 16). Batum (nahe der türkischen Grenze), 68.71% ThO_2. TSCHERNIK. Norwegen, neben Thorit im Zirkonsyenit. SCHEERER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, 124; *N. Jahrb. Miner.* **1860**, 569; *J. B.* **1860**, 769). Björnö bei Brevig, 73.29% ThO_2. BERLIN (*Pogg.* **85**, (1852) 557). Brevig, 71% bis 74% ThO_2, BERGEMANN, DAMOUR; 73.80% ThO_2, CHYDENIUS; 48.5% Thorium. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163). Langesundfjord bei Brevig (in Feldspat eingewachsen), 71.24% ThO_2 [als Do_2O_3, Donaroxyd, im Original angegeben]. A. KRANTZ. Landbö, etwa 52.5% ThO_2. W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, 440; *C.-B.* **1891** II,

78). Zusammenstellung von Analysenresultaten auch bei J. SCHILLING (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 926).

Orthit (Pyrostit, Bucklandit, Tantolit, Xanorthit). — S. a. Erdmannit, Allanit und Wasit. — Silikat des Al, Fe, Ca und der seltenen Erden. — Schwarz, bräunlich, grünlich, gelb. Monokline tafelförmige oder prismatische Kristalle; auch massig. SZILARD. — Mit im Mittel 0.96% ThO_2, höchstens 3.48%, N. ENGSTRÖM (*Undersökning af nogra mineral, som innehålla sällsynta jordarter, Dissert., Upsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 191); meist 0.5% bis 1.5% ThO_2, CLEVE; 0.6% bis 2% ThO_2. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 481). — Von Alve bei Arendal, mit 2.49% ThO_2; Chester Co., Penn., mit 0.31% ThO_2, ENGSTRÖM; Douglas Co., Col., mit 0.17% Th, SZILARD; Egedes Minde (Grönland), mit 1.17% ThO_2, ENGSTRÖM; Eriksberg bei Stockholm, mit 1.3 bis 1.5% ThO_2, CLEVE bei ENGSTRÖM; Grönland, mit 0.33% ThO_2, CLEVE; Helle und Narestö, mit 13.2% Th (?), SZILARD; Hittave, mit 0.8% bis 1% ThO_2, CLEVE, ENGSTRÖM; Hitterö, mit 1.51% ThO_2, CLEVE, 0.75% bis 0.85% Th, SZILARD; Körsbarshagen, mit 1.51% ThO_2, CLEVE; Krageröe, Spur Th, CLEVE; Miask, Spur Th, SZILARD; Naeskilen bei Arendal, mit 1.14% ThO_2, ENGSTRÖM; Nord-Carolina, mit 0.33% ThO_2, GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 114; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 474); Stattåkra, mit 0.18% ThO_2, ENGSTRÖM; Stockholm, mit 1.06% ThO_2, ENGSTRÖM; Tunaberg, mit 3.48% ThO_2, CLEVE; Ytterby bei Stockholm, mit Spur bis 1.12% ThO_2. CLEVE; ENGSTRÖM.

Orthit-Wasit. — Bräunlich oder rot. — V.: Stockholm, mit 0.84% bis 0.86% Th. SZILARD.

Parisit. — S. Cordylit.

Pilbarit. — $UO_3,PbO,ThO_2,2SiO_2,4H_2O$. — Von den Pilbaragoldfeldern, W. A. — Glänzendgelbe ockerartige stark radioaktive bis walnußgroße Knollen. In dickeren Splittern opak, spröde. Härte 2.5 bis 3. D. 4.4 bis 4.7. Radioaktiv. L. in HCl; von HNO_3 und H_2SO_4 völlig zers. — Gef. 27.09% UO_3, 17.26 PbO, 31.34 ThO_2 (0.19 Ce_2O_3, 0.49 Y_2O_3, 0.15 Al_2O_3, 0.20 Fe_2O_3, 0.57 CaO, 0.21 MgO, Spur Mn, 0.09 K_2O, 0.04 Na_2O), 12.72 SiO_2, (1.08 P_2O_5, 0.47 Ta_2O_5, Spur He), 4.16 + 3.50 H_2O, Summe 99.56. E. S. SIMPSON (*Chem. N.* **102**, (1910) 283; *C.-B.* **1911** I, 344).

Polykras. — S. a. Euxenit. — Aus Småland, mit 3.51% ThO_2. BLOMSTRAND (*Titanate von Småland, Denkschr. d. kgl. physiograph. Ges. zu Lund* **1878**; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 524; *J. B.* **1880**, 1478).

Polymignit. — S. a. Aeschynit und Samarskit. — Niobat, Titanat und Tantalat von Fe, Ca und seltenen Erden. — Schwarz. Rhombisch. SZILARD. — Enthält etwa 4% ThO_2, W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, 1; *C.-B.* **1890** II, 457); von Fredriksvärn (Norwegen), mit 3.92% ThO_2. BLOMSTRAND bei BRÖGGER.

Priorit. — UO_2,UO_3. — Aus Swaziland (Afrika), mit 3.24% Thorium. SZILARD.

Pyrochlor. — Im wesentlichen ein Calciumpyroniobat. P. J. HOLMQUIST (*Geol. Fören.* **15**, (1893) 588; *N. Jahrb. Miner.* **1895** II, 15; *C.-B.* **1895** II, 457; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 425). Niobat von Ca und den Metallen der Ce-Gruppe. — Schwärzlich, bräunlich, rötlich. Kubisch. SZILARD. Durchsichtig. Härte 5. D. 4.3528 und 4.3533 bei braunen, 4.4460 bei gelben Kristallen. HOLMQUIST. D. 4.354. K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1894) 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 325; *C.-B.* **1896** II, 360). — Von Alnö bei Sundsvall (Schweden), mit 0.41% ThO_2, HOLMQUIST; Brevig, mit 5.159% ThO_2 + CeO_2, WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 90), 4.62% ThO_2, CHYDENIUS, 4.96% ThO_2, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 584; *Pogg.* **144**, (1871) 200); Miask, mit 5% bis 8% ThO_2, WÖHLER (*Pogg.* **27**, (1833) 80; **48**, (1839) 88; *J. prakt. Chem.* 18, (1839) 286), 7.56% ThO_2, RAMMELSBERG; Sibirien, mit 5% ThO_2, WÖHLER (a. a. O.; *Pogg.* **70**, (1847) 336); Ural, mit 4.28% ThO_2, K. VON CHRUSTSCHOFF; Virginien, mit 0.19% Thorium. SZILARD.

Rowlandit. — S. a. Gadolinit. — D.$^{15.5}$ 4.513. W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**) [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 276)]. — Aus Llano Co., Texas, mit 0.59% ThO_2. W. F. HILLEBRAND; W. E. HIDDEN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 208).

Samarskit. — S. a. Polymignit und Ytteroilmenit. — Paraniobat und Paratantalat von Y, Er, Ca, U, Th, Fe usw. SZILARD. Die Analyse [Druckfehler im Original] führte zu der Formel: $2[(Ce,La,Di)_2O_3,(Ta_2O_5)_3],5[(Y,Er)_2O_3,(Nb_2O_5)_3],U_2O_3,2ZrO_2,ThO_2,mFeO,nCaO,[TiO_2,WO_3,BeO,Al_2O_3(K_2O,Na_2O),H_2O]$. — Braunrötlich. Rhombische prismatische Kristalle, im allgemeinen massig. SZILARD. Schwarz. Härte 5.5 bis nahe an 6. D. 5.485, 4.955. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 653; *Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1904) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 191; **1905** I, 385; *C.-B.* **1903** II, 1468; **1905** II, 697). D.^{14} 5.899. K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1894) 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 335; *C.-B.* **1896** II, 360).

D.[22] 6.18 (pechschwarze Varietät), D.[25] 6.12 (schwarz, Strich lachsfarben), D.[16] 5.45 (veränderte Varietät). W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **55**; *Proc. Colorado Scient. Soc.* **3**, (1888) 38; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 638) [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 300)]. D. 4.2. A. LACROIX (*Compt. rend.* **152**, 559; *C.-B.* **1911** I, 1240). — Vorkommen und Gehalt an Th: Antanamalaza (Madagaskar), 1.05 % ThO_2. LACROIX. Aslakzaket (Anneröd), 2.1% Thorium. SZILARD. Batum (nahe der türkischen Grenze), 0.32% ThO_2. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1904) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385; *C.-B.* **1905** II, 697). Devils Head Mountains, Douglas Co., Pikes Peak, Col., 3.64%, 3.60%, 3.19% ThO_2 [die drei oben erwähnten Varietäten]. HILLEBRAND. Ilmensee, 18% $ThO_2 + YO_2$. SZILARD. Mitchell Co. (Nord Carolina). M. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **59**, 176; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **13**, 390; *Z. Kryst.* **1**, 503; *J. B.* **1877**, 251, 288, 1346). Miask, 4.47% ThO_2 bis 13.29% $ThO_2 + Y_2O_3$, HERMANN (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 178; **107**, (1869) 150); 6.05% ThO_2, FINKENER u. H. ROSE (*Pogg.* **118**, (1863) 505); 5.55% ThO_2, STEPHANS u. H. ROSE (*Pogg.* **118**, (1863) 505). Nord-Carolina, 1.46% ThO_2. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163). Odegårdsletten (Anneröd), 2.1% Thorium. SZILARD. Ural, 1.73% ThO_2. K. VON CHRUSTSCHOFF. — Über Samarskit vgl. ferner: J. L. SMITH (*Am. Chem. J.* **5**, 44, 73; *Chem. N.* **48**, 13, 29; *J. B.* **1883**, 1562); C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 656; *Z. d. Geol. Ges.* **29**, 815; *J. B.* **1877**, 1345; *N. Jahrb. Miner.* **1878**, 529).

Sipilit. — Aus Little Friar Mountain, Virginia, mit 4.92% ThO_2. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163).

Steenstrupit. — Varietät des Caryocerit. SZILARD. Im wesentlichen Natriummanganocerlanthandidymphosphosilikat. O. B. BOEGGILD (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 183; *N. Jahrb. Miner.* **1901** I, 377; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 691; *C.-B.* **1901** II, 227). — Bräunlich. Rhomboedrisch. SZILARD. — Aus Distrikt Julianehaab (Grönland), mit 3.03% bis 4.13% ThO_2, BLOMSTRAND u. MOBERG (*Z. Kryst.* **29**, (1898) 390), 2.13% ThO_2. CHR. CHRISTENSEN bei BOEGGILD; Kangerdluarsuk (Grönland), mit 7.09% ThO_2. J. LORENZEN (*Meddelelser om Grönland* **2**, (1881); *Miner. Mag.* **5**, (1882) 49; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 610; *J. B.* **1883**, 191).

Tachyaphaltit. — Thoriumsilikat (?). SZILARD. — Dunkelrötlichbraun. Bruch vollkommen muschelig. Härte zwischen Feldspat und Apatit. D. 3.6. WEIBYE bei N. J. BERLIN (*Pogg.* **88**, (1853) 160). — Von Krageröe, mit 12.32% (?) ThO_2. N. J. BERLIN.

Thalenit. — Mit 0.18% ThO_2. R. MAUZELIUS bei HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **28**, (1906) 98) nach W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **42**, (1907) 430).

Thorianit. — Der Name wurde von W. R. DUNSTAN (*Rep. Miner. Surv. Ceylon* **1904**; *Nat.* **69**, (1904) 510; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 319) vorgeschlagen. — Vielleicht isomorphe Mischung von ThO_2 und UO_2. W. R. DUNSTAN u. G. S. BLAKE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 253; *C.-B.* **1905** II, 568). — Alter, aus dem Gehalt an He [s. unten] ber., mindestens 400 Millionen Jahre. E. RUTHERFORD (*Phil. Mag.* [6] **12**, 348; *C.-B.* **1906** II, 1477). — Über die wahrscheinliche B. des Thorianits siehe B. SZILARD (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1145; **145**, (1907) 463; *C.-B.* **1907** I, 612; II, 1189) und unter ThO_2, sowie Th und U. Über künstlichen Thorianit vgl. HILLEBRAND (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 249) und unter ThO_2. — Kleine reguläre Würfel. Grauschwarz bis leicht bräunlichschwarz, glänzend. [Kristallographische Angaben im Original.] Härte 7; D. 8 bis 9.7. W. R. DUNSTAN u. G. S. BLAKE. D. 9.32 (Balangoda, Provinz Sabaragamuwa). DUNSTAN. Schwarz mit grünlichgrauem Strich. Härte 5½ bis 6. D. 8.98 bis 9.32. Spröde. Bruch uneben bis etwas muschelig. Harz- bis Halbmetallglanz. Wohl isomorph mit Uraninit. Dünnschliffe tief rötlichbraun, durchscheinend, isotrop. Nicht schmelzbar. Ll. in der Phosphorsalzperle unter Brausen (wahrscheinlich He); Perle gelb, kalt grün (U). Unl. in Säuren. Radioaktiv, etwa doppelt so stark wie Pechblende. A. K. COOMÁRASWÁMY (*Spolia Zeylamica* **2**, (1904) Part IV, 57; *Rep. Miner. Surv. Ceylon* **1904**; *C.-B.* **1906** I, 389; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 394). — Enthält (aus Ceylon) 72.24, 76.22, 78.86% ThO_2; 11.49, 12.33, 6.02 (+9.07 UO_3) UO_2; die dritte Probe 0.39% He, W. R. DUNSTAN u. G. S. BLAKE; 77% ThO_2, R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 95; *C.-B.* **1905** II, 163); 70.4% ThO_2, W. RAMSAY (*Nat.* **69**, (1904) 559) [ursprünglich bestritt RAMSAY (*Nat.* **69**, (1904) 533) die Ggw. von ThO_2]; 73.4% ThO_2, PETIT bei TERMIER (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 258); 70.96% ThO_2, E. H. BÜCHNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, (1907) 390); 58.84 bzw. 62.16% ThO_2 (vom Galle-Distrikt, Ceylon), DUNSTAN u. B. M. JONES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **77**, (1906) 549); 65.44% bzw. 72.65% ThO_2. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 195). — Gef. wurde Thorianit auf Ceylon, Provinz Sabaragamuwa (lose Kristalle) [auch DUNSTAN], bei Kondurugala, Bambarabotuva [nähere Bezeichnung der Fundstätten im Original], A. K. COOMÁRASWÁMY [auch bei W. R. DUNSTAN u. G. S. BLAKE], im Galle-Distrikt. DUNSTAN u. JONES. Vgl. noch KAISERL. GENERALKONSULAT IN KALKUTTA (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 128, 582) und T. L. PHIPSON (*J. Gaslight.* **1904**, 380). — Gehalt an He in 1 g 9.3 bzw. 7.8 ccm. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 379; *C.-B.* **1910** II, 1722).

Durch Erhitzen in der Luftleere sind bei 300° 0.7 % (5 Std.) des Gehalts an He, bei 750° 62 % (320 Std.), bei 1000° 100 % (30 Std.) auszutreiben. D. ORSON WOOD (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 70; *C.-B.* **1910** II, 993). Liefert beim Erhitzen für sich auf 1 g 3.5 ccm He, beim Schmelzen mit $KHSO_4$ 9.5 ccm. W. RAMSAY (*Nat.* **69**, (1904) 533; *Z. Kryst.* **42**, 320; *C.-B.* **1906** II, 972). — Der Gehalt an Ra ist ein anderer wie der an U erwarten läßt, GLEDITSCH (*Compt. rend.* **149**, 267; *C.-B.* **1909** II, 1313); die Differenz liegt wohl innerhalb der Versuchsfehler. F. SODDY u. R. PIRRET (*Phil. Mag.* [6] **20**, 345; *C.-B.* **1910** II, 869). [Vgl. a. Autunit und Pechblende bei U.] — Enthält ein unbekanntes Element der As-Gruppe und zwei der Bi-Cd-Gruppe, BUCHNER (*Chem. N.* **94**, (1906) 233); ein Element der Sn-Gruppe, das ein dem As_2S_3 ähnliches Sulfid hat, CL. DE BRERETON EVANS (*J. Chem. Soc.* **93**, 666; *C.-B.* **1908** I. 1763); das dem Mo verwandte *Nipponium* und ein unbekanntes Element, das radioaktiv ist, und dessen Oxyd sich in HNO_3 blaugrün löst. M. OGAWA (*Chem. N.* **98**, (1908) 249 u. 261; *C.-B.* **1909** I, 139).

Thorit. — S. a. Orangit. — $ThSiO_4$. Ist das Zers.-Prod. eines dem Monazit isomorphen Thoriumphosphats. O. MANN (*Beitr. zur Kenntn. versch. Miner., Dissert., Leipzig* **1904**; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 189; *C.-B.* **1905** I, 1551). Wasserfrei. — Gelbbräunlich; gelborangefarbig. Tetragonal, auch massig. SZILARD. . Harzbraun, fettglänzend. Quadratische Kombinationen von {111} und {110}, A. E. NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* **3**, (1876) Nr. 7, 226; **9**, (1887) 26, 434; *Z. Kryst.* **1**, (1877) 383; *N. Jahrb. Miner.* **1877**, 537; **1889** I, 396; *J. B.* **1877**, 1276; *C.-B.* **1890** I, 611); auch {331}. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **42**, (1907) 421). Kastanienbraun bis pechschwarz, selten mit einem Stich ins Grünliche fettglänzend. Bruch muschelig, Strich braun; Härte etwa wie Apatit. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543). D. 4.98, W. R. DUNSTAN (*J. Gaslight.* **1905**, 360); 4.63, BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1829**, 1; *Pogg.* **16**, (1829) 385); 4.686, BERGEMANN (*Pogg.* **85**, (1852) 560); 4.344 bis 4.397, CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1861) 43); 4.38, NORDENSKJÖLD; 4.126, COLLIER (*J. Am. Chem. Soc.* **2**, (1880) 73; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 514); 4.62 bis 4.8, G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **5**, (1879) 500; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 513; *J. B.* **1882**, 1528); 4.114, P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 259; *Z. Kryst.* **16**, (1890) spez. Teil 127). Aktivität (U = 1) 0.59. E. GLEDITSCH (*Compt. rend.* **146**, 331; *Rad.* **5**, 33; *C.-B.* **1908** I, 1320, 1643). — Enthält 50 % bis 58 % ThO_2, P. TRUCHOT (*Chem. N.* **71**, 134; *J. B.* **1898**, 528); etwa 50 % ThO_2, L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 543; *C.-B.* **1895** II, 944); 20 % bis 40 % ThO_2. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 481). Siehe ferner: L. F. NILSON (*Ber.* **15**, (1882) 2520). Mit 0.0033 % Lithium. GLEDITSCH. — Von Arendal, mit 50.06 % ThO_2, 9.78 UO_2, 7.60 UO_3, 17.04 SiO_2, 9.46 H_2O u. a. A. C. NORDENSKJÖLD. Balangoda in der Provinz Sabaragamuva, Ceylon (im Edelsteinsand), 66.26 % ThO_2. G. S. BLAKE bei R. DUNSTAN (*Rep. Miner. Surv. Ceylon* **1904**; *Nat.* **69**, (1904) 510; *N. Jahrb. Miner.* **1905** II, 355; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 319). Barkevik, 42.5 % Thorium. SZILARD. Brevig, 57.91 % ThO_2 (Lõv-ön), BERZELIUS; 56.997 % ThO_2, BERGEMANN. Brindletown, Burke Co., Nord-Carolina, PENFIELD bei GENTH (*Miner. N. C.* **1891**, 70). Hitterö, 48.66 % ThO_2. G. LINDSTRÖM. Landbö (Norwegen), 52.53 % ThO_2. HIDDEN u. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 440). Linland (Lenesfjord, Kirchspiel Spangereid) und am Grenzkap des Hafens Svinör bei Lindesnäs. A. E. NORDENSKJÖLD. Norwegen (im Zirkonsyenit). SCHEERER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, 124; *N. Jahrb. Miner.* **1860**, 569; *J. B.* **1860**, 769). New Jersey (Franklin). KEMP (*Trans. N. Y. Acad.* **13**, (1893) 76; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 286).

Thorogummit. — $U^{VI}O_6(ThOSi)_3(OH)_{12}$. Wasserhaltiges Uranylthoriumsilikat. W. C. HIDDEN u. J. B. MACKINTHOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474; *Ber.* **23**, (1890) 322; *C.-B.* **1890** I, 282; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 90). Silikat von Ba, Pb, La, Th, Uran. — Gelbbräunlich. SZILARD. Härte 4 bis 4.5. D. 4.43. — Aus Texas (Llano Co.) mit 41.5 % ThO_2. HIDDEN u. MACKINTOSH.

Titanit. — S. Eukolit. — Gehalt von 1 g Titanit an g $\times 10^{-4}$ ThO_2: vom Laacher See 17.2, Cold Spring (N. Y.) 4.23, Lewis Co. (N. Y.) 3.86, Renfrew Co. (Ontario) 1.98 bzw. 4.82, Twederstrand (Norwegen) 4.73 bzw. 0.920, Arendal (Norwegen) 4.34. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 195).

Tritomit. — Fluorsilikat von Th, Ce, Ca, Fe, B, Ta. — Bräunlich, rhomboedrisch. SZILARD. Rotbraun. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af nogra mineral, som innehålla sällsynta jordarter, Dissert., Upsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 200; *J. B.* **1879**, 1213). — Von Bankewig, mit 5.58 % ThO_2; Brevig, mit 9.51 % ThO_2. ENGSTRÖM.

Tscheffkinit. — Silikat und Titanat von Fe und seltenen Erden. — Schwarzbräunlich. SZILARD. $D.^{27}$ 4.33 (glänzender Teil), $D.^{22.2}$ 4.38 (matter Teil). L. G. EAKINS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **90**; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 34) [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 299)]. — Von Bedford Co., Virginia, mit 0.75 % bzw. 0.85 % ThO_2, EAKINS; Ceylon (im Sande einiger Flüsse), R. DUNSTAN (*J. Gaslight.*, Nr. 2271, 518); Coromandel, mit

14.40 % ThO_2, HERMANN (*Bull. soc. Moscou* **39**, (1866) 57; *J. prakt. Chem.* **105**, (1868) 334); Miask, mit 20.91 % ThO_2. HERMANN.

Tysonit. — S. a. Bastnäsit. — D.[28] 6.14 (korr.). — Von Cheyenne Mountain, bei Pikes Peak, Col., mit 13 % ThO_2(?). W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **167**; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 51; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 95) [auch bei F. W. CLARKE (a. a. O., 251)].

Uraninit. — S. a. Bröggerit, Cleveït, Nivenit und Uranpecherz. — Ist ein an Pb, Ca, Fe, Bi, Mn, Mg, Cu, Si, Al usw. und seltenen Erden reiches wasserhaltiges U_3O_8. SZILARD. In manchen Uraniniten tritt ThO_2 an Stelle von SiO_2 auf. C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1885**, 97; *J. B.* **1885**, 537). — Schwarzbräunliche glänzende reguläre Oktaeder; meist massig. SZILARD. D. 8.068 bis 9.733 für amerikanische, 7.500 bis 9.145 für norwegische Uraninite. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 386; *Chem. N.* **64**, (1891) 280; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 479). — Von Anneröd bei Moss, mit 6.00 % ThO_2. HILLEBRAND. Arendal, 4.15 % ThO_2, HILLEBRAND; 4.71 % ThO_2 (Garta). LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **4**, (1877) 28). Branchville, Conn., 6.52 % bis 7.20 % ThO_2. HILLEBRAND (a. a. O. u. *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 295). Elvestad bei Moss, 8.48 % ThO_2. HILLEBRAND. Glastonburg bei Middeltown (Connecticut), 9.79 % ThO_2. HILLEBRAND. Huggesnäskilen bei Moss, 6.63 % ThO_2. HILLEBRAND. Joachimsthal, 0.6 % Th; Johanngeorgenstadt, 0.6 % Thorium. SZILARD. Llano Co., Texas, 7.57 % ThO_2, HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 494); 6.69 % ThO_2. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 391). Marietta, Süd-Carolina, 1.65 % ThO_2. HILLEBRAND. Flat-Rock Grube, Mitchell Co., Nord-Carolina, 2.78 % ThO_2. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 384; *Chem. N.* **64**, (1891) 279; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 479). Skraatorp (bei Arendal), 8.98 % ThO_2. HILLEBRAND. Villeneuve, Ottawa Co., Quebec, Canada 6.41 % ThO_2. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 390); *Z. Kryst.* **22**, (1894) 569).

Uranophan (Uranotil). — Von Gartabruch bei Arendal mit 3.5 % ThO_2. NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* **7**, (1883) 121; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 505).

Uranotantal. — S. Samarskit.

Uranothorit. — Gleicht dem Thorit. SZILARD. D. 4.126. P. COLLIER (*J. Am. Chem. Soc.* **2**, (1880) 73; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **21**, 161; *Z. Kryst.* **5**, 514; *J. B.* **1881**, 1361). — Von Arendal, mit 50.06 % ThO_2. LINDSTRÖM (*Geol. Fören*, **5**, (1882) 500; *Z. Kryst.* **16**, (1890) 121). Brevig, 50.05 bzw. 50.28 % ThO_2. J. SCHILLING (*Dissert., Heidelberg* **1901**, *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 921). Champlain-See, N.-Y., 52.07 % ThO_2, COLLIER; 51.07, SCHILLING (*Das V. der seltenen Erden, Berlin u. München* **1904**, 16). Hitterö, 48.66 % ThO_2. LINDSTRÖM. Landbö, 45.0 % ThO_2. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 440; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 421).

Uranotil. — S. Uranophan.

Uranpecherz. — S. Uraninit. — Von Lunkwengule im Ulugurugebirge, Bezirk Morogoro, Ostafrika, D. 8.635; mit 0.20 % ThO_2. P. KRUSCH (*J. prakt. Geol.* **19**, 83; *C.-B.* **1911** I, 1318).

Wasit. — S. a. Orthit. — Silikat von Al, Fe und seltenen Erden. — Bräunlich. Tetragonal. SZILARD. — Von Rousholm, mit 1.0 % ThO_2, J. F. BAHR (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1862**, 415; *Ann.* **132**, (1864) 227); 0.9 % bis 1 % ThO_2. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af nogra mineral, som innehålla sällsynta jordarter, Dissert., Upsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, 199; *J. B.* **1879**, 1212).

Wiikit. — Schwarz. Amorph, von muschligem Bruch, ohne Einw. auf polarisiertes Licht. Härte 6; D. 4.85. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 516; *Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 351). — Von Finnland, mit 4 % ThO_2, R. J. MEYER u. H. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 402); von Impilaks am Ladogasee, mit 5.51 % ThO_2. CROOKES.

Wolframit. — Aus Sadisdorfer (bei Schmiedeberg im Erzgebirge) Wolframit mit Na_2SiFl_6 und $Na_2S_2O_3$ isolierte Oxyde enthalten mehr ThO_2, wie auch die spektographische Prüfung zeigt, als die aus Zinnwald-Altenberger Wolframit dargestellten. R. J. MEYER u. H. WINTER (a. a. O., 400).

Xenotim. — Y(Ce,Fe,Mn,Ca)PO_4. — Braune oder gelbliche, pyramidenförmige oder prismatische Kristalle. SZILARD. Kristallographische und optische Eigenschaften bei W. PRINZ (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 313; *C.-B.* **1904** I, 1668). D.[24.2] 4.68 (grün), D.[24.4] 4.46 (braun). L. G. EAKINS bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 302). — Von Arendal, mit 2.43 % ThO_2 (Narestö), BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, 68; *C.-B.* **1890** II, 412); 0.5 % bis 1 % Th, SZILARD; Arö, 0.4 % Th, SZILARD; Aröscheeren, 0.49 % Th, BLOMSTRAND, 0.05 % bis 3 % Th, SZILARD; Brindletown, Burke Co., Nord-Carolina, Spuren Th, EAKINS, HIDDEN u. EAKINS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 254; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 109); Hvalö,

3.33% ThO_2, Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 185; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 102); 2.7% Th, Szilard; Nil-Saint-Vincent (Brabant), W. Prinz; Tvelestrand (Norwegen), 52.0 bzw. 48.2% ThO_2. J. Schilling (*D. V. d. selten. Erden, München u. Berlin* **1904**, 31).

Ytteroilmenit. — S. a. Samarskit. — Von Ilmensee, Ural, mit 2.83% ThO_2. Hermann (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 114).

Yttrialit. Grüner Gadolinit. — Yttrium- und Thoriumsilikat mit Ce, La, Di. — Olivgrün, amorph, massig. Szilard. Härte 5 bis 5.5; D. 4.575. — Aus Llano County, Texas, Bluffton am westlichen Ufer des Coloradoflusses, mit 12.00% ThO_2, W. C. Hidden u. J. B. Mackintosh (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474; *Ber.* **23**, (1890) 321; *C.-B.* **1890** I, 281); Baringes Grube, 10.85% ThO_2, W. F. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 145; *Z. Kryst.* **38**, (1904) 526; *U. St. Geol. Surv. Bull.* **262**, (1905) 65) [auch bei F. W. Clarke (a. a. O., 275)].

Yttrocrasit. — Y-, Th-, U-Titanat. W. C. Hidden u. C. H. Warren (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, (1906) 515; *C.-B.* **1907** I, 840). — Gelb bis schwarz. Szilard. — Von Bournet Co., Texas, mit 8.75% ThO_2. Hidden u. Warren.

Yttrotantalit. — Tantalat und Niobat von Y, Er, Fe und U; W, Sn. — Gelb bis schwarz. Rhombisch, tafelförmig oder prismatisch. — Von Dillingö in Vandsjö mit 0.66% Th; von Rade, 0.5% Thorium. Szilard.

Zirkelit. — Kubisch. Oktaeder. Szilard. — V. auf Ceylon im Sande einiger Flüsse. R. Dunstan (*J. Gaslight.*, Nr. 2271, 518). — Von Jacupiranga, São Paulo, mit 17.31% ThO_2. Prior (*Miner. Mag.* **11**, (1897) 52, 180,; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 187).

Zirkon. — S. a. Crytolit. — Von Schwalbenberg bei Königshain, Oberlausitz, mit 12.06% ThO_2. G. Woitschach (*Verh. naturf. Ges. Görlitz* **17**, 141; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 87; *J. B.* **1882**, 1582).

III. Verarbeitung der Mineralien auf Thorium-Verbindungen. — Vgl. a. Herzfeld u. Korn (*Chemie der selt. Erden, Berlin* **1901**); R. Böhm (*Die Darst. der selt. Erden, Leipzig* **1905**).

A. *Allgemeine Methoden.* — Heute kommt als Ausgangsmaterial hauptsächlich Monazitsand in Betracht. R. Böhm (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 452).

a) *Aus Thorit oder Orangit.* — 1. Man erwärmt das gepulverte nicht geglühte Mineral mit HCl, die unter Entw. von Cl eine Gallerte bildet, [rührt den zu unfühlbar feinem Pulver vermahlenen Thorit mit HCl zu einem dicken Brei an, O. N. Witt (*Über den Cergehalt der Thorsalze*, II, *Berlin* **1897**, 13) [Fünfte gelegentlich der Gasglühlicht-Prozesse erstattete als Manuskript gedruckte gutachtliche Äußerung.]], dampft ab, behandelt den Rückstand mit HCl und W., beseitigt SiO_2, fällt aus der Lsg. Sn und Pb (und etwa vorhandene Spuren von Cu, Witt) durch H_2S, aus dem Filtrat durch NH_3 Th (neben Al, U, Fe, Mn), löst den gut gewaschenen Nd. in verd. H_2SO_4, dampft ein, wäscht das sich abscheidende in h. W. wl. Thoriumsulfat und führt durch Glühen in ThO_2 über. Berzelius. Das in den Mutterlaugen und Waschwässern enthaltene Th fällt man, nach dem Einengen und Neutralisieren mit K_2CO_3, mit einer sd. gesättigten Lsg. von K_2SO_4 als $K_8Th(SO_4)_6$, wäscht die beim Erkalten entstandenen Kristalle mit k. gesättigter Lsg. von K_2SO_4, löst sie in w. säurehaltigem W. und fällt mit NH_3. Es wird durch Mn verunreinigtes $Th(OH)_4$ erhalten, das man durch Umwandlung in das Sulfat, wie angegeben, reinigt. Berzelius. Chydenius. Der wie oben durch NH_3 erhaltene Nd. wird so lange mit W. gewaschen, bis sich im Waschwasser kein Ca mehr findet, und in HCl gelöst. Man versetzt die w. Lsg. mit Oxalsäure-Lsg., solange noch ein Nd. entsteht, filtriert, wäscht sorgfältig, glüht das unl. weiße Prod., das außer Th und den begleitenden seltenen Erdmetallen nur noch geringe Mengen von U und Mn enthält, übergießt das rohe ThO_2 mit konz. H_2SO_4 und raucht den Überschuß ab. Witt. Man behandelt 5 bis 6 g fein gepulverten Orangit oder Thorit unter gutem Umrühren mit konz. HCl und einigen Tropfen HNO_3, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne (3- bis 4-mal zu wiederholen), trocknet 1/2 Stunde bei

110°, befeuchtet mit wenig konz. HCl, erwärmt nach dem Verdünnen mit W. eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, filtriert von SiO_2 ab, macht das Filtrat mit NH_3 schwach alkal., wobei eine dicke, klumpige M. entsteht, fügt 25 bis 30 cm Ammoniumsulfid-Lsg. hinzu, kocht auf, wobei zum Schluß mit verd. HCl schwach angesäuert wird, filtriert (die ungelöst zurückbleibenden Sulfide der H_2S-Gruppe lassen sich vollkommen klar abfiltrieren und auswaschen), kocht das Filtrat nochmals und oxydiert gleichzeitig durch einige Tropfen konz. HNO_3, fällt heiß mit NH_3, filtriert den Nd. ab (auf drei bis fünf Filter verteilt), wäscht ohne Saugen mit sd. W. gut aus, trocknet bei 100°, verascht im Porzellantiegel bei gelindem Glühen (zusammen mit den Filtern), pulvert, schmilzt (zur Entfernung des Al_2O_3) mit der 20- bis 25-fachen Menge von reinem NaOH im Ag-Tiegel, zuerst bei mäßiger und zum Schluß bei gesteigerter Hitze, löst die Schmelze in w. W., verd. stark, erwärmt auf dem Wasserbade mehrere Minuten, damit die ungelösten Oxyde sich absetzen, filtriert, wäscht mit h. W., trocknet den Rückstand bei 100°, glüht schwach im Porzellantiegel, pulvert sehr fein und reduziert in H. Das durch ziemlich viel Fe anfangs rötlichbraune Gemisch wird dabei schwarz. Zur Reduktion benutzt man vorteilhaft den von W. Remmler u. P. Jannasch (*Ber.* **26**, (1893) 1423) konstruierten Sulfurierungsapparat. Man muß längere Zeit und nicht zu schwach glühen, um sämtliches Fe_2O_3 sicher zu reduzieren. Man läßt im H-Strom erkalten, schüttet den schwarzen Rückstand direkt in verd., einige Tropfen HNO_3 enthaltende HCl (1 : 3), erwärmt auf dem Wasserbade, filtriert von Al_2O_3 (das noch gelblich gefärbt ist und sich schnell zu Boden setzt), wäscht mit verd. HCl (1 : 3) aus, trocknet den Rückstand, glüht, pulvert sehr fein, schm. in zwei bis drei Portionen mit der zehnfachen Menge $NaHSO_4$ im Platintiegel, pulvert die erkaltete weiße Schmelze, löst in 250 ccm k. W., kocht, fällt mit einer konz. h. Lsg. von stark überschüssigem $(NH_4)_2C_2O_4$, wobei der anfangs entstehende Nd. schnell wieder in Lsg. geht, filtriert von körnigen Teilchen von Ceroxalaten, die noch in Spuren vorhanden sein können, kocht das Filtrat, versetzt mit gleichfalls sd. konz. HCl und erwärmt noch 2 Stunden auf dem Wasserbad, wonach sich das Oxalat sehr gut abfiltrieren und auswaschen läßt. Nach dem Trocknen bei 100° ist es sehr rein und schneeweiß. 5 bis 6 g Orangit oder Thorit liefern durchschnittlich die gleiche Menge Oxalat. Man zers. das fein gepulverte $Th(C_2O_4)_2$ vollständig durch Erhitzen mit überschüssiger konz. H_2SO_4 in einer Porzellanschale, löst in viel k. W. (wobei mitunter die Lsg. durch geringe in der Fl. suspendierte Kohlepartikelchen dunkel erscheint), filtriert, kocht und fällt $Th(OH)_4$ mit überschüssigem NH_3. Ist der Nd. noch bräunlich, so löst man wieder (auf dem Trichter) in verd. h. H_2SO_4, verd. mit viel W., fällt von neuem mit NH_3, wiederholt die Behandlungsweise, bis man völlig weißes $Th(OH)_4$ erhält, und wäscht mit sd. W., bis das Waschwasser beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterläßt und auf $BaCl_2$ nicht mehr reagiert (40- bis 50-maliges Auswaschen). J. Lesinsky (*Dissert., Bonn* **1898**); P. Jannasch, J. Locke u. J. Lesinsky (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 283). — 2. Man versetzt fein zerriebenen und mit W. befeuchteten Thorit oder Orangit mit konz. H_2SO_4, bis ein halbfl. Brei entstanden ist, der sich beim Stehen freiwillig erhitzt und durch Verdampfen der meisten überschüssigen H_2SO_4 trocken wird, verjagt den Rest der überschüssigen H_2SO_4 durch Erhitzen auf 400° bis 500°, läßt erkalten und trägt die M. unter Umrühren in kleinen Anteilen in k. W. (6 bis 7 T. Eiswasser, Nilson u. Krüss (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, 1665; *J. B.* **1887**, 55) ein. Die von SiO_2 abfiltrierte Lsg. scheidet nach dem Einengen und Erhitzen auf 100° Kristalle von Thoriumsulfat aus [s. a. unter B)], die man durch wiederholtes Lösen in k. W. und Kristallisieren in der Wärme reinigt, bis sie beim Glühen völlig weißes ThO_2

zurücklassen. Das in den Mutterlaugen bleibende Th wird durch K_2SO_4 gefällt. DELAFONTAINE. Man sättigt die von SiO_2 abfiltrierte Fl. mit Na_2SO_4, wodurch die Cermetalle gefällt werden, fällt das Filtrat mit Oxalsäure, glüht den Nd., behandelt die zurückbleibenden Oxyde mit H_2SO_4, löst die Sulfate in k. W., fällt sie durch Kochen, filtriert h. ab und behandelt mit wenig W., wodurch sich das in der Hitze gefällte asbestartige Salz in körniges $Th(SO_4)_2,8$ (bzw. 9)H_2O verwandelt. Dieses wird durch wiederholtes Entwässern, Auflösen in k. W. und Fällen durch Kochen gereinigt. CLEVE. — 3. Das Gemisch von Thorit oder Orangit mit fein gesiebter Kohle wird in einem geschlossenen Apparat dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt [s. a. unter ThO_2]. L. TROOST (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1429).

b) *Aus Euxenit.* — Man erwärmt das fein gepulverte Mineral mit überschüssiger konz. H_2SO_4, löst in k. W., fällt den größten Teil des Ti und Nb durch mehrtägiges Kochen, versetzt die filtrierte und erkaltete Fl. mit NH_3, löst den Nd. in HCl, vermischt mit w. Lsg. von K_2SO_4, wodurch Th zugleich mit den Resten von Ti und Nb gefällt wird, und entzieht dem Nd. Ti und Nb durch Digerieren mit Oxalsäure. CHYDENIUS (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, 433; *J. B.* **1866**, 946).

c) *Aus Monazitsand.* — 1. Man schließt mit etwa der doppelten Menge konz. H_2SO_4 über direktem Feuer auf (bei 200 bis 300 kg Sand 4 bis 6 Stunden). [Einmaliges Aufschließen genügt nicht immer. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 581).] Die Phosphate der seltenen Erden werden so leicht in l. Form übergeführt. Die M. erstarrt schließlich zu einem dicken Brei. Man löst nach dem Erkalten in k. W., fällt die Lsg. mit NH_3 oder Alkalihydroxyden (in der Technik durch Na_2CO_3 oder Magnesit), wobei die schwächsten Basen in den ersten Nd. gehen, während die stärksten in den Laugen verbleiben, löst den Phosphat-Nd. in Säuren, fällt die sehr stark saure Lsg. mit h. Lsg. von Oxalsäure, digeriert die gut ausgewaschenen Oxalate in der Wärme mit Na_2CO_3-Lsg. und fällt aus der Lsg. mit NaOH oder Säure (je nachdem das Rohthorium später gereinigt werden soll) das Thorium. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 452). Die Extraktion mit Na_2CO_3-Lsg. beschrieb zuerst O. N. WITT (*Die chem. Ind. auf der Weltausst. zu Chicago und in den Ver. St. von Nordamerika i. J. 1893, Berlin* **1894**, 122). Sie wird in den Fabriken zur vorläufigen Trennung des Th von der größten Menge der andern seltenen Erdmetalle angewendet. O. N. WITT (*Über den Cergehalt der Thorsalze*, II, *Berlin* **1898**, 19). — 2. Man fällt nach dem Aufschließen mit H_2SO_4 die verd. Lsg. durch Oxalsäure. M. FRONSTEIN u. J. MAI (*D. R.-P.* 93 940 (1896); *C.-B.* **1897** II, 1087; *J. B.* **1897**, 686). Man fällt die Oxalate oder kristallisiert fraktioniert die Na-Doppelsulfate. G. THESEN (*Chem. Ztg.* **19**, 2254; *J. B.* **1895**, 691). $K_2Th(SO_4)_4$ ist swl. in gesättigter K_2SO_4-Lsg. Thoriumoxalat ist l. in h. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$, wodurch es sich von Ce unterscheidet. J. W. LING (*Chem. Ztg.* **19**, 1468; *J. B.* **1895**, 689). — 3. Man fällt die durch Aufschließen mit H_2SO_4 erhaltene Lsg. mit NH_3, löst den Nd. teilweise in HCl, fügt H_2S zu, behandelt die abgeheberte Lsg. mit H_2O_2 und einer sauren Lsg. von NH_4NO_3, darauf mit NH_3 und trennt den aus Aluminiumphosphat und $Th(OH)_4$ bestehenden Nd. durch Oxalsäure oder durch NH_3 und Essigsäure. B. KOSSMANN (*D. R.-P.* 90652 (1895); *Patentbl.* **18**, 117; *Engl. P.* 18 915 (1895); *Z. angew. Chem.* **1897**, 161; *J. Gasbel.* **39**, (1896) 605; *C.-B.* **1897** I, 837; *J. B.* **1897**, 690). — 4. Man führt die aus dem Aufschluß mit H_2SO_4 (außer Monazit sind auch andere Mineralien verwendbar) erhaltenen und gewaschenen Oxalate durch Behandeln mit Na_2CO_3 (10%ige Lsg., G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 487) in Karbonate über, löst diese in HCl, fällt durch Zusatz von in W. auf-

geschlämmtem BaO_2 das noch mit andern seltenen Erden verunreinigte Th aus, löst den orangerot gefärbten Nd. nach dem Auswaschen in konz. HCl, fällt Ba durch H_2SO_4, im Filtrat durch Oxalsäure das Th, befreit durch gutes Waschen von den letzten Spuren Fe, führt den Rückstand durch $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 in normales Karbonat über, fällt die ammoniakalische Lsg. durch NaOH, löst den oxalsäurefrei gewaschenen Nd. in HNO_3 und fällt Th durch H_2O_2. (Für 1 kg ThO_2 etwa 7 bis 8 l 10 Vol.-%iges H_2O_2). Bis hierher genügt es, mit Leitungswasser und rohen Säuren zu arbeiten. Man löst das $Th(OH)_4$, das noch etwa 0.1% Ce enthält, in reiner konz. HNO_3, behandelt mit H_2O_2, wodurch cerfreies, aber noch durch H_2SO_4, H_3PO_4 und $Ca(OH)_2$ verunreinigtes $Th(OH)_4$ fällt, löst den Nd. in HCl, fällt durch Oxalsäure, zers. das Oxalat durch reinstes NaOH, wäscht gut, löst in HCl, fällt durch NH_3, wäscht gründlich aus, löst in HNO_3 und verdampft zur Kristallisation. G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Compt. rend.* **127**, 412; *C.-B.* **1898** II, 883). Die technisch anwendbare Methode ist die einzige, die es gestattet, mit Sicherheit alles in einem Mineral befindliche ThO_2 auszuziehen. Wyrouboff u. Verneuil (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 489). Zu der Lsg. der seltenen Erden fügt man NH_3 und H_2O_2, behandelt mit Alkalibikarbonat, wodurch die Perhydroxyde von Th und Ce in Lsg. gehen, fällt mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3, läßt auf den Nd. H_2SO_4 einwirken, nimmt mit HCl auf und scheidet aus dieser Lsg. Th durch H_2O_2 ab. Chavastelon. — 5. Gießt man unter Umrühren in eine gesättigte Lsg. von Na_2SO_3 eine neutrale Lsg. der seltenen Erden, so fallen Ce, La und Di in Form unl. Sulfite aus, während die Hauptmenge des Th in Lsg. bleibt. Die Lsg. wird wie vor durch H_2O_2 weiter verarbeitet. R. Chavastelon (*Compt. rend.* **130**, 781; *C.-B.* **1900** I, 876). Die Methode besitzt bei geringem Th-Gehalt (z. B. beim Monazitsand) keinen praktischen Wert. H. Grossmann (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 229). Sie kann zur Trennung der Edelerden der Cer-Gruppe benutzt werden. A. Batěk (*Rozpravy roč.* **11**, (1902) *tř.* II, *čís.* 20; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 87). — 6. Aus einer neutralen oder schwach sauren Th-Lsg. fällt $Na_2S_2O_3$ beim Kochen oder Stehenlassen in der Wärme ein Gemenge von Thoriumthiosulfat und S, sodaß man hierdurch Th von Ce und Zr, die durch $Na_2S_2O_3$ nicht gefällt werden, trennen kann. Doch ist die Fällung nicht vollständig. J. J. Chydenius (*Pogg.* **119**, (1863) 46). Man scheidet aus Mineralien, die Th und Metalle der Ce-Gruppe enthalten, diese Substanzen durch K_2SO_4 zusammen als Doppelsalze ab, löst in mit HCl angesäuertem h. W., fällt mit NH_3, löst noch feucht in H_2SO_4, verdampft zur Trockne, verjagt die überschüssige H_2SO_4 durch vorsichtiges Erhitzen, löst in 1000 T. W. 10 T. der Substanz, die völlig weiß sein muß, fügt 4 T. $Na_2S_2O_3$ hinzu, kocht, filtriert und wäscht das Thoriumthiosulfat aus. [Probe darauf, wieviel Th in der Fl. gelöst geblieben ist, im Original]. R. Hermann (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 108; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1864) 187). [S. a. (11) unter III, B).] — 7. Aus dem Aufschluß des Monazitsandes kann Th unmittelbar rein durch HJO_3 abgeschieden werden (quantitative Methode). Man erhitzt 50 g Sand mit 100 ccm konz. H_2SO_4 in einer Eisenschale 5 bis 6 Stunden auf etwa 250°, löst nach dem Abkühlen in ½ l k. W., filtriert, füllt auf 1 l auf, versetzt 100 ccm dieser Lsg. mit 50 ccm HNO_3, D. 1.4, und nach Kühlung mit der Lsg. von 15 g KJO_3 in 50 ccm konz. HNO_3 und 30 ccm W., filtriert, entfernt durch mehrmaliges Dekantieren mit einer Lsg. von 2 g KJO_3 in 50 ccm verd. HNO_3 und 200 ccm W. das Ce, reduziert in der Hitze durch SO_2 bei Ggw. von HCl, fällt die Lsg. durch NH_3, wäscht den Nd. aus, löst in HCl und fällt $Th(C_2O_4)_2$. R. J. Meyer u. M. Speter (*Chem. Ztg.* **34**, 306; *C.-B.* **1910** I, 1642). — 8. Um Th von Ce und Y zu trennen, versetzt man die stark saure Lsg. mit wss. H_2SiFl_6 oder mit der Lsg. eines Silicofluorids und erhält die Lsg. einige Zeit im Kochen, worauf Th vollständig ausfällt. Der Nd. wird mit konz H_2SO_4

zers. und das Sulfat nach bekannten Methoden [s. unter B.)] gereinigt. A. ROSENHEIM, R. J. MEYER u. I. KOPPEL (*D. R.-P.* 214886 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1603).

9. Man schließt durch Schmelzen mit Na_2CO_3 auf. Dies erschwert zwar das Arbeiten mit großen Mengen, gestattet aber eine gänzliche Entfernung der sonst bei allen Operationen lästig wirkenden H_3PO_4. Die Phosphate und Silikate gehen beim Aufnehmen mit W. in Lsg., während die Metalloxyde zurückbleiben. Sie werden noch feucht mit einer Säure aufgenommen. Die Lsg. wird wie unter (1) weiter verarbeitet. BÖHM. — 10. Man schm. mit KOH oder NaOH. BUDDÉUS u. PREUSSNER (*D. R.-P.* 95061 (1896); *Z. angew. Chem.* **1897**, 738; *C.-B.* **1898** I, 485; *J. B.* **1897**, 686). — 11. Monazitsand und Glühstrumpfreste werden durch elektrische Schmelzung mit C-haltigem Material (Steinkohle, Koks oder Kohlenstaub) in Karbide übergeführt, die man in Säuren löst. L. WEISS (*D. R.-P.* 129416 (1901); *J. Gasbel.* **45**, (1902) 809; *C.-B.* **1902** I, 899). — 12. Über die mechanische Anreicherung von Monazit im Monazitsand durch Beströmung mit W., wie beim Placer-Goldprozeß: H. B. C. NITZE (*J. Franklin Inst.* **144**, (1897) 127; *J. Gasbel.* **39**, (1896) 88; *Dingl.* **306**, 144; *Ind. Iron* **23**, 198; *C.-B.* **1897** II, 1112). Aufbereitung von Monazit: FREISE (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **59**, (1911) 272, 284).

B. *Besondere Reinigungsmethoden.* — Vgl. a. unter $Th(OH)_4$, Thoriumsulfat und besonders Thoriumoxalat. [Technisch in Betracht kommt besonders das Verf. von BUNSEN [s. unter (3)] und das von NILSON [s. unter (5)] mit seinen Abänderungen]. — Ein mit völlig reinen Thoriumverbb. hergestellter Gasglühkörper gibt fahlrosenrotes Licht, das bei Ggw. der allergeringsten Mengen von Ce weiß wird. O. N. WITT (*Über den Cergehalt der Thorsalze*, II, *Berlin* **1897**, 1 [als Manuskript gedruckte fünfte gutachtliche Äußerung gelegentlich der Gasglühlicht-Prozesse]). Nach (3) und (5) werden außer Ce auch Y, Er, Sc entfernt. (3) wird in der Praxis vorzugsweise verwendet. WITT (a. a. O., 19).

1. Zur Darst. reiner Thoriumpräparate bedient man sich zweckmäßig der Tatsachen, a) daß Thoriumoxalat viel weniger l. in Säuren ist als die Oxalate dreiwertiger Erdmetalle; b) daß es sich in $(NH_4)_2C_2O_4$ ganz bedeutend leichter löst als die übrigen Erdoxalate; c) daß bei der Fällung einer Lsg. von unreinem Thoriumoxalat mit HNO_3 ein kolloider Nd. entsteht, der beim Digerieren mit HNO_3 an diese die fremden Erdmetalle abgibt, während ein schweres Kristallpulver von reinem Thoriumoxalat zurückbleibt. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, 951; *C.-B.* **1899** I, 823). — 2. $Th(SO_4)_2$ wird wiederholt in der Wärme umkristallisiert, ein hartnäckig anhaftender Rest von Fe durch Vorfällung mit $K_4Fe(CN)_6$ entfernt, und die Lsg. mit einer hinreichenden Menge Oxalsäure versetzt. Man wäscht, um ein Durchgehen des Thoriumoxalats zu verhindern, mit verd. Oxalsäure-Lsg. Beim Glühen des Rückstandes hinterbleibt ein zartes, zur Bereitung von Gemischen (s. Reduktion des ThO_2 zu Th durch Mg) besonders geeignetes ThO_2. C. WINKLER (*Ber.* **24**, 885; *J. B.* **1891**, 494). — 3. Man behandelt die durch wiederholtes Fällen mit $Na_2S_2O_3$ [vgl. (6) auf S. 83] gereinigten Hydroxyde mit einer sd. Lsg. von Ammoniumoxalat, die hauptsächlich das Th löst, während die fremden Beimengungen zurückbleiben, bzw. beim Erkalten der Lsg. sich wieder ausscheiden. Durch Eindampfen und Glühen in einer Platinschale erhält man ein ThO_2, das weder in der Flamme noch im Funkenstrom ein Spektrum gibt. R. BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1875) 379). Ähnlich arbeiteten MOISSAN u. ÉTARD (*Compt. rend.* **122**, 573; *C.-B.* **1896** I, 834). Es genügt, wenn man von unreinem, aus Thorit von Arendal dargestelltem Thoriumsulfat ausgeht, zweimalige Fällung mit $Na_2S_2O_3$ und einmaliges Lösen durch $(NH_4)_2C_2O_4$. O. N. WITT (*Über den Cergehalt der Thorsalze*, II, *Berlin* **1897**, 18). — 4. Man löst die unreinen Prodd. in w. Lsg. von Ammoniumoxalat und fällt mit stärkster HCl. C. BÖTTINGER (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 1). [Vgl. ferner die Methode von P. JAN-

NASCH, J. LOCKE u. J. LESINSKY auf S. 80 unten und S. 81 oben.] Man fällt durch HNO_3. B. BRAUNER (*D. R.-P.* 97689 (1897); *C.-B.* **1898** II, 654; *J. B.* **1898**, 529).

5. Man fällt die nach (2) unter III, A, a) [vgl. a. dort] erhaltene Sulfat-Lsg. nach dem Filtrieren mit Oxalsäure, verglüht die gewaschenen und getrockneten Oxalate, verwandelt die Oxyde durch H_2SO_4 in wasserfreie Sulfate, löst wiederum in Eiswasser, NILSON u. KRÜSS (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, 1665; *J. B.* **1887**, 55), wobei jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden werden muß, läßt die Lsg. sich auf etwa 20° erwärmen, gießt nach dem vollständigen Absetzen des reichlichen schweren schneeweißen krist. Nd. von $Th(SO_4)_4,8H_2O$, der etwa 2/3 des gelösten Salzes enthält, die Mutterlauge ab, wäscht das Sulfat erst durch Dekantieren und zuletzt auf einem Saugfilter mit k. W. vollkommen aus, entwässert und wiederholt das Lösen und Kristallisieren so oft (zwei- bis dreimal), bis das durch Glühen erhaltene ThO_2 vollständig weiß ist. NILSON (*Öfvers af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, Nr. 7; *Ber.* **15**, 2519; *J. B.* **1882**, 352); NILSON u. KRÜSS. Um das jedesmalige Entwässern des Thoriumsulfats vor dem Lösen zu vermeiden, wird die sd. Lsg. des unreinen $Th(SO_4)_2$ mit NH_3 gefällt, $Th(OH)_4$ in HCl gelöst und bei Zimmertemp. H_2SO_4 zugesetzt. Der schleimige Nd. von wasserhaltigem $Th(SO_4)_2$ wird nach einigem Stehen von selbst kristallinisch und leicht filtrierbar. Nach dreimaliger Wiederholung des Verf. ist das Th frei von jeder Spur Ce und von dem schwieriger zu entfernenden Praseodym. P. T. CLEVE bei O. N. WITT (*a. a. O.*, 17). Die Mischung mit H_2SO_4 wird bei 0° ausgeführt. Aus der klaren Lsg. beginnt bei 6° die Abscheidung von $Th(SO_4)_2,8H_2O$. Schon die erste Fällung gibt ein schneeweißes Prod., die dritte, ebenso wie das Verf. von NILSON, ein Salz von höchster Reinheit. O. N. WITT. Bei dieser Methode zur Entfernung der letzten geringen Mengen von Ca, Mg, Cermetallen und H_3PO_4 begünstigt Erhöhung der Temp. und Anreicherung der Lsg. an Säure die B. von flockigem schlecht filtrierbarem $Th(SO_4)_2,4H_2O$, während eine möglichst hohe Ausbeute an wl. $Th(SO_4)_2,8H_2O$ erzielt werden muß. Löst man $Th(SO_4)_2$ in HNO_3, so tritt leicht eine Erhöhung der Löslichkeit des $Th(SO_4)_2,8H_2O$ ein, dagegen ist ein Überschuß von HCl, wenn er nicht zu groß wird, nicht bedenklich. [Vgl. bei $Th(SO_4)_2,8H_2O$ die Löslichkeit in HNO_3 und in HCl.] Die Lsg. wird mit so viel H_2SO_4 versetzt, daß außer der dem vorhandenen Th aeq. Menge noch etwa ½% H_2SO_4 in Lsg. bleibt, da bei diesem Gehalt ein relatives Minimum der Löslichkeit vorliegt. Durch stärkere Überschüsse an H_2SO_4 läßt sich zwar die Löslichkeit erheblich verringern; doch ist dann die stark saure Mutterlauge sehr schlecht weiter zu verarbeiten. Ist noch H_3PO_4 zugegen, so ist es besser, ihre stark lösende Wrkg. [s. a. bei $Th(SO_4)_2,8H_2O$] durch erheblichen Überschuß an H_2SO_4 einzuschränken. Die Temp. bei der Fällung mit H_2SO_4 muß unter allen Umständen unter 42°, der Umwandlungstemp. in $Th(SO_4)_2,4H_2O$, bleiben. Da aber keine wss., sondern stark säurehaltigen Lsgg. vorliegen, muß sie noch stark erniedrigt werden. Man darf zur Fällung eine Lsg. mit höchstens 31.4% ThO_2 anwenden. I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 287).

6. Das gereinigte Rohthorium enthält immer noch H_2SO_4, H_3PO_4, CaO und unter Umständen Alkalien. Zur Entfernung aller Verunreinigungen digeriert man in der Wärme die Sulfate mit NaOH, wäscht die Hydroxyde gut aus, löst in HCl, fällt mit Oxalsäure und zers. die gut ausgewaschenen Oxalate mit NaOH in der Wärme. Die alkalihaltigen Hydroxyde werden am besten durch Dekantieren gut gewaschen, nötigenfalls noch einmal gelöst und mit NH_3 gefällt.

Zuletzt werden die reinen Hydroxyde durch eine sog. alkal. Filterpresse von der Fl. getrennt. R. Böhm (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 460). — 7. Man nimmt reinstes Thoriumsulfat mit k. W. auf, behandelt mit Na_2SO_4, läßt zur sicheren Trennung von dem sehr geringen Gehalt an Ce 12 bis 20 Stunden stehen, fällt $Th(OH)_4$ durch einen großen Überschuß von chemisch reinem $NaNO_2$, wäscht sechs- bis zehnmal durch Dekantieren (jedesmal mit 20 Vol. W. auf 1 Vol. Nd.), löst zur Entfernung der letzten Spuren von Na-Salzen und anderen l. Verunreinigungen in HCl, fällt mit NH_3 und wäscht zehnmal mit je 20 Vol. dest. Wasser. Ch. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 762). — 8. Man führt die Oxyde in Sulfate über, löst in Eiswasser, fällt Beimengung von Ce durch Na_2SO_4, aus dem Filtrat $Th(OH)_4$ durch $NaNO_2$, löst in Citronensäure-Lsg., versetzt mit NH_3 und $(NH_4)_2SO_4$, um Spuren von Fe und u. dgl. zu entfernen, dampft zur Trockne und glüht. H. Erdmann (*Lehrb. anorg. Chem., Braunschweig* **1898**, 601).

9. Kocht man eine Lsg. von $ThCl_4$ während einer Minute mit einer Lsg. von Kaliumazid, so fällt das Th quantitativ als $Th(OH)_4$. Die Methode dient zur Trennung des Th von La, Ce und Didym. L. M. Dennis u. F. L. Kortright (*Am. Chem. J.* **16**, 79; *Z. anorg. Chem.* **6**, 35; *C.-B.* **1894** I, 720); L. M. Dennis (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 947; *C.-B.* **1897** I, 128; *J. B.* **1896**, 2120). Der so erhaltene Nd. ist stets Ce-haltig. Wyrouboff u. Verneuil (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, 219; *C.-B.* **1898** I, 905).

10. Die Mischung der Oxyde der seltenen Erdmetalle kann einen großen Überschuß (α) von Th oder (β) von Metallen der Ce- oder Y-Gruppe enthalten. In beiden Fällen wird zur quantitativen Trennung in die Nitrate [über ihre Darst. in reinem Zustande vgl. a. unter Th, N und O] übergeführt, im Wasserbade bis zur Syrupkonsistenz verdampft (zur Verscheuchung des Überschusses von HNO_3) und in der 50-fachen Menge W. gelöst. α) Man nimmt nicht mehr als 0.5 g Substanz (wegen des großen Vol. von Thoriumhydroperoxyd), fällt durch einen Überschuß von sehr reinem H_2O_2 (der Nd. ist rein weiß und enthält nur sehr geringe Mengen der andern Erdmetalle) und wiederholt die Fällung (meist nicht notwendig), auch mit dem Filtrat, das die Cer- und Yttriumperoxyde mit kleinen Mengen von Th enthält, nach der Fällung mit NH_3. Gef. nach einmaliger Fällung 94.20% ThO_2, 5.90 Ce_3O_4 (angewandt 94.67, 5.33), nach zweimaliger Fällung 90.54% ThO_2, 9.20 Ce_3O_4 (angewandt 91.14, 8.86). β) Hier ist doppelte Fällung notwendig. Man nimmt den Nd. so gut wie möglich vom Filter, löst in h. mit etwas W. versetzter HNO_3, filtriert die h. Lsg. (zweckmäßig unter Bedeckung des Filters mit einem Trichter), sättigt die Fl. teilweise mit NH_3, sodaß noch eine geringe saure Rk. bleibt, verdampft im Wasserbad, fügt W. hinzu, dann H_2O_2 und wiederholt dieselbe Operation bei der Fraktion, die die Cermetalle einschließt, nach der Fällung mit NH_3. Zur Reduktion des Hydroperoxyds nimmt man den Nd. vom Filter, erhitzt die Lsg. in HCl und NH_4J etwas, filtriert, wäscht mit wenig W., fällt die Fl. mit NH_3 und gibt den Nd. auf dasselbe Filter; eine Waschung ist nicht mehr notwendig. Gef. 6.18% ThO_2, 93.83 Ce_3O_4 (angewandt 6.20, 93.80). G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 489). Man zieht das in Alkalikarbonaten l. ThO_2 durch Na_2CO_3-Lsg. [vgl. a. (1) unter c) auf S. 82] aus, scheidet Ce als basisches Sulfat ab, verwandelt in Nitrate, fügt NH_4NO_3 hinzu und trennt die Doppelnitrate durch fraktionierte Kristallisation. O. N. Witt (*Chem. Ind.* **17**, (1894) 161). — 11. Man fällt die verd. sd. Lsg. von cerhaltigem Thoriumnitrat (7.5 g in viel W.) kochend mit reinem $Na_2S_2O_3$ [s. a. (6) auf S. 83], löst den Nd. in HCl, filtriert von S ab, fällt wieder mit $Na_2S_2O_3$ und wiederholt diese Reinigung dreimal.

O. N. WITT (*Über den Cergehalt der Thorsalze*, II, *Berlin* **1897**, 9). [Fünfte gelegentlich der Gasglühlichtprozesse erstattete, als Manuskript gedruckte gutachtliche Äußerung.] Ähnlich ist vollständige Freiheit von Ce nicht zu erzielen. BUNSEN.

12. Man löst 1 bis 2 g käufliches Thoriumnitrat in 100 ccm W., reduziert die Cerisalze durch H_2S, kocht den Überschuß fort, bringt durch W. auf das ursprüngliche Vol., kühlt ab, setzt gefälltes reines Bleikarbonat [Darst. a. a. O.] zu, filtriert, löst den Nd. in wenig HNO_3, fällt Pb durch H_2S und aus dem Filtrat Th durch NH_3. Aus der Lsg. des rohen Cernitrats des Handels sind 0.602% ThO_2 durch Bleikarbonat zu fällen. W. B. GILES (*Chem. N.* **92**, 1; *C.-B.* **1905** II, 1515). — 13. Man unterwirft $Th(NO_3)_4$-Lsg. (840 g käufliches in 5 l W.) der fraktionierten Fällung [sechsmal] mit 6%-ig. Kaliumchromat-Lsg. (die Fraktionen bestehen aus völlig einheitlichem Thoriumchromat und ergaben zusammen 320 g rein weißes ThO_2), bis eine Farbenänderung des Nd. (der dann aus Neodym- und Praseodymoxyd besteht) ins Olivenbraune oder Rotbraune eintritt (dann sind in der Lsg. nur noch Gd und Y vorhanden). Das zuerst erhaltene Thoriumchromat führt man durch $(NH_4)_2CO_3$ in $Th(OH)_4$ und dieses in $Th(NO_3)_4$ über. W. MUTHMANN u. E. BAUR (*Ber.* **33**, (1900) 2029); E. BAUR (*D. R.-P.* 120013 (1900); *Z. angew. Chem.* **1901**, 476; *C.-B.* **1901** I, 1024). — 14. Man versetzt zur Trennung des Th von verunreinigendem Ce die fast neutrale Lsg. der Sulfate oder Chloride mit einigen Tropfen HCl, kocht mehrere Minuten über Drehspänen von reinem Cu, fügt zur Fl. einen merklichen Überschuß von Cu_2O hinzu, kocht mindestens dreiviertel Stunden, filtriert, wäscht mit vorher über etwas Cu_2O gekochtem W. aus, löst in HCl mit (wenn nötig) etwas HNO_3, fällt Cu durch H_2S oder überschüssiges NH_3 und wiederholt die ganze Operation zwei- bis dreimal. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 525).

15. Man löst die rohen Th-Verbb. in organischen H_2SO_4-Verbb., besonders Alkyl-, z. B. Aethylschwefelsäure, und führt das durch fraktionierte Kristallisation gewonnene reine Thoriumalkylsulfat (durch Überführung in $Th(OH)_4$ und Lösen in HNO_3) in $Th(NO_3)_4$ über. Für die Gasglühlichtfabrikation wird die Umsetzung nicht vollständig durchgeführt, da ein geringer Gehalt an Thoriumalkylsulfat sehr günstig wirkt für die B. eines äußerst voluminösen elastischen ThO_2. KREIDL u. HELLER (*D. R.-P.* 233023 (1909); *C.-B.* **1911** I, 1164). — 16. Man übergießt feuchtes $Th(OH)_4$ oder $Th(CO_3)_2$ mit konz. Essigsäure und verdampft bei gelinder Wärme ganz oder nahezu zur Trockne, wobei das $Th(C_2H_3O_2)_4$ in W. unl. wird. Die Acetate der übrigen Erdmetalle sind verhältnismäßig ll. Das Verf. wird in einigen Fabriken angewandt. R. BÖHM. — 17. Mit Salicylsäure. GARELLI u. BARBIERI (*VI. Intern. Kongreß angew. Chem., Rom* **1906**; *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 433). Kommt infolge des Kostenpunktes in der Technik nicht in Betracht. R. BÖHM (*Chem. Ind.* 29, (1906) 452). — 18. Zur Trennung von Ce, La, Di fügt man zur Nitrat-Lsg. allmählich überschüssige m-Nitrobenzoesäure unter ständigem Rühren, erhitzt auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht durch Dekantieren mit 5%-ig. m-Nitrobenzoesäure und glüht im Platintiegel. Die Operation ist bis zur völligen Reinigung des Th zu wiederholen. [Über die dazu benötigte Umwandlung des Nd. in $Th(NO_3)_4$ vgl. das Original; dort auch Zahlenangaben über die Ergebnisse der zur quantitativen Trennung des Th von Ce, La, Di brauchbaren Methode.] A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 780; *Chem. N.* **90**, (1904) 201). Man fällt [vgl. a. Thoriumsalze] eine möglichst neutrale Thoriumsalz-Lsg. (0.1 g ThO_2 in Form von Nitrat in 300 ccm) durch Zimtsäure, Benzoesäure, Salicylsäure oder insbesondere m-Nitrobenzoesäure (1 bis 2 g auf 100 bis 150 ccm) in wss. Lsg. Es entsteht sowohl in der Kälte wie in der Hitze ein

flockiger weißer Nd., der sich leicht abfiltrieren und auswaschen läßt und nach halbem Trocknen bei 100° durch Glühen sehr lockeres ThO_2 liefert. Der Einfluß der freien Mineralsäure, die in das Filtrat gelangt und die völlige Fällung des Th beeinträchtigt, wird durch Zusatz von Anilin-m-nitrobenzoat aufgehoben. Cero-, La- und Di-Salze werden nicht gefällt; Cerisalze sind vorher durch H_2S zu reduzieren. Bei Ggw. größerer Mengen von Ce, La, Di wird Essigsäure (15 ccm 2 n. Säure auf 0.1 g ThO_2) zugegeben und zweimal gefällt. Zur Best. des ThO_2 im Monazitsand brauchbar. A. KOLB u. H. AHRLE (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 92).

19. Th kann von Ce durch Überführung in die Acetylaceton-Verb. vollständig gereinigt werden. Man versetzt die schon durch andere Verff. angereicherte $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit Natriumacetylacetonat, trocknet den Nd. über H_2SO_4 und extrahiert mit $CHCl_3$ das Thoriumacetylacetonat, das noch durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden kann. G. URBAIN (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 339 u. 347; *J. B.* **1896**, 491; *C.-B.* **1896** I, 887; *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, 184; *J. B.* **1900** I, 516). Man fügt einen kleinen Überschuß von NH_3 zu einer Lsg. von $Th(NO_3)_4$, gibt den gewaschenen Nd. in eine Lsg. von Acetylaceton in abs. A., erhitzt, destilliert in einer Retorte in der Luftleere, löst das Kondensat in HNO_3, kocht, verd. mit W. und fällt durch Oxalsäure. C. JAMES (*Chem. N.* **97**, 205; *C.-B.* **1908** I, 1966). — 20. Man fällt $Th(OH)_4$ nach möglichst weitgehender Neutralisation mit NH_3 (die Ammoniumsalze begünstigen die Ausfällung der kolloiden Ndd.) durch tropfenweises Versetzen der sd. Lsg. mit Anilin, bis die Trübung bestehen bleibt, verd. mit W., wäscht den Nd. mit anilinhaltigem W. aus und glüht. [Zahlen im Original]. $Zr(OH)_4$ fällt mit aus; beide Hydroxyde lassen sich durch Dimethylanilin trennen. Aus technischem $Th(SO_4)_2$ fällt man zuerst $Th(OH)_4$ durch NH_3, löst in HCl, reduziert Ferri- und Ceri-Verbb. durch SO_2 oder H_2S und fällt dann erst mit NH_3 und Anilin. A. KOLB (*J. prakt. Chem.* [2] **66**, 59; *C.-B.* **1902** II, 610). — 21. Zur Abscheidung von radioaktiven Komponenten [s. ds. Handb. III, 2, 11, 1058] aus Th-Verbb. eignen sich: NH_3, Pyridin, H_2O_2, Fumarsäure, Ammoniumfumarat, Benzoesäure, Phenylhydrazin und Kaliumxanthogenat. RUTHERFORD u. SODDY (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 120; *C.-B.* **1902** II, 6; R. B. MOORE u. B. SCHLUNDT (*Chem. N.* **91**, 259; *C.-B.* **1905** II, 104; *J. Phys. Chem.* **9**, (1905) 682; *C.-B.* **1906** I, 218). Durch zweimaliges Fällen einer neutralen $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit m-Nitrobenzoesäure in einem Zwischenraum von zwei Stunden und Glühen erhält man ThO_2, das frei ist von ThX und den nachfolgenden Prodd. G. C. ASHMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, 65; *C.-B.* **1909** I, 508). Die Trennung des Th von Radiothorium durch fortgesetzte fraktionierte Fällungen mit Oxalsäure, $Na_2S_2O_3$, K_2CrO_4, BaC_2O_4 oder NH_3 ist nicht möglich. H. N. MC COY u. W. H. ROSS (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1709; *C.-B.* **1908** I, 612). Die Trennung des Joniums von Th gelingt nicht durch fraktionierte Fällung mit Oxalsäure aus saurer Lsg., mit HCl aus der Lsg. in $(NH_4)_2C_2O_4$, mit NH_3 aus phosphathaltiger Lsg., mit $Na_2S_2O_3$, mit $K_2Cr_2O_7$, mit Anilin; durch Umkristallisieren des Natriumkarbonatdoppelsalzes, des Oxalats aus konz. HCl, des Doppelsulfats mit K und Na, des Acetylacetonats aus Benzin, durch fraktionierte Sublimation des Acetylacetonats in der Luftleere. B. KEETMAN (*Jahrb. Radiakt. u. Elektronik.* **6**, (1909) 265; *C.-B.* **1910** I, 243).

22. Zur Trennung des Th vom Zr schmilzt man die Mischung der fein gepulverten Erze oder Oxyde mit der doppelten Menge $KHFl_2$, wonach sich Zr von der erstarrten M. als K_2ZrFl_6 mit sd. W., das einige Tropfen HFl enthält, trennen läßt; die unl. Fluoride werden mit H_2SO_4 zers., die Sulfate in W. gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Th wird durch Ammoniumoxalat herausgelöst, während Ce ungelöst zurückbleibt. M. DELAFONTAINE (*Chem. N.* **75**, 230; *C.-B.* **1897** II, 70; *J. B.* **1897**, 686, 1039).

IV. Darstellung von metallischem Thorium. a) *Aus den Halogeniden.* — 1. Man läßt Na in ber. Menge oder im Überschuß auf $ThCl_4$ (dargestellt durch Einw. von CCl_4 auf ThO_2 bei Rotglut) wirken. Das Rk.-Prod. enthält 74% Th und ist stark

mit ThO_2 verunreinigt. C. MATIGNON u. M. DELÉPINE (*Compt. rend.* **132**, (1901) 37; *Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 136). Man schichtet in einem eisernen Tiegel $ThCl_4$ mit Na-Scheiben abwechselnd, bedeckt zum Schluß mit KCl und erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit A. (zur Entfernung von überschüssigem Na), dann mit k. und sd. W. behandelt, mit verd. HNO_3 gekocht, gewaschen und getrocknet. 75 g $ThCl_4$ mit 20 g Na gaben 45.5 g Th (ber. 47 g). W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 768). Das Prod. enthält ThO_2, R. J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 809); ist, da von reinem, kein Oxychlorid enthaltendem [siehe dagegen R. J. MEYER] $ThCl_4$ ausgegangen wurde, rein, H. KARSTENS (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 33); P. ASKENASY (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 34). [S. a. die Replik von R. J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 105).] — 2. Man erhitzt ein Gemisch von 1 Mol. $ThCl_4$ und 4 At. Li (oder Na) im Eisenschiffchen (im Nickelschiff wird eine Legierung erhalten) in einem Quarzrohr auf 600° unter Vermeidung des Zutritts von Luft. Das Prod. enthielt 96% bis 96.6% Th; der Rest von 3.2% ThO_2 läßt sich nicht entfernen. CHAUVENET (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 940). — 3. Man reduziert $KThFl_5$, besser $LiTh_2Cl_9$ oder KTh_2Cl_9, mit K (oder Na, CHYDENIUS) in einem Glasrohr und wäscht die unter schwacher Verpuffung entstehende graue M., die mit W. anfangs H entwickelt, frei von KCl oder KFl. BERZELIUS; CHYDENIUS. BERGEMANN's Th war aus Donaroxyd durch K reduziert, während mit reinem ThO_2 diese Reduktion weder BERZELIUS, noch BERGEMANN selbst gelang. Man bringt in einen verschließbaren Zylinder aus Schmiedeisen [über seine Herst. vgl. L. F. NILSON u. O. PETTERSSON (*Ber.* **11**, (1878) 383)] zunächst einige g reines wasserfreies NaCl, dann völlig entwässertes KTh_2Fl_9 [s. dieses] in wechselnden Schichten mit Na, welches durch Pressen zwischen Fließpapier von anhängender Naphtha befreit ist, drückt das Gemisch mit einem Pistill zusammen, füllt den Cylinder mit NaCl, verschließt mit dem mittlerweile erhitzten Schraubendeckel, erhitzt möglichst schnell auf mäßige Rotglut (am besten in einem Windofen), bis nach etwa 15 Minuten die Reduktion beendet ist, läßt den Tiegelinhalt erkalten, entfernt die Chloride [vgl. Darst. (1)], behandelt mit W., wäscht mit W., A. und Ae. und trocknet bei 100°. Ausbeute nahezu quantitativ. Da der O bei der Reduktion nicht vollständig ausgeschlossen ist, so findet sich in den obersten Schichten des Tiegels stets etwas ThO_2 dem Metall beigemengt. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, Nr. **7**, 28; *Ber.* **15**, 2538; *Compt. rend.* **95**, 727; *J. B.* **1882**, 353; *Ber.* **16**, (1883) 153). Mit Hilfe des auf nassem Wege bereiteten KTh_2Cl_9 läßt sich oxydfreies Th nicht darstellen. Man benutzt aus Thoriumkarbid im Cl-Strome dargestelltes $ThCl_4$ bei Ggw. von NaCl. Das kristallinische Prod. enthielt 84.67% Th und 15.2% ThO_2. Etwas bessere Ergebnisse werden in der Luftleere erzielt. H. MOISSAN u. O. HÖNIGSCHMID (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 182; *Monatsh.* **27**, (1906) 685). — 4. Man elektrolysiert mit 3.5 Amp. und 110 Volt in einem bedeckten Porzellantiegel geschm. K_2ThCl_6 bei etwa 600° mit Graphitelektroden in völlig von O freiem N $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden (bei längerer Dauer wird der Tiegel zu sehr angegriffen) und löst die Schmelze in W. Das Th findet sich in Form mehr oder weniger gut ausgebildeter zusammengewachsener Kristalle als dicker Beschlag an der Kathode. Trotz sorgfältiger Dekantation bleibt ihm stets ThO_2 beigemengt. Besser verwendet man U-Röhren aus Berliner Porzellan. So konnten Prodd. mit 85.5, 92.5 und 95.4% Th erhalten werden. H. MOISSAN u. O. HÖNIGSCHMID. Man gibt in einen 800° warmen bedeckten Tiegel aus Acheson-Graphit (schwach konisch, 5 cm Durchmesser, 8 cm hoch), der in einen Porzellantiegel paßt und als Anode dient, ein vorher zusammengeschm. Gemenge von NaCl und KCl, dann 20 bis 30 g $ThCl_4$, leitet trockenen N ein und elektrolysiert mit Achesongraphit-Kathode. Th scheidet sich als Metallbaum an der Kathode ab, um so feinkörniger, je höher die Stromstärke und je niedriger die Ofen-Temp. ist. Man läßt nach vier

Stunden erkalten, laugt mit W., zerdrückt den Klumpen mit einer Zange und wäscht den erhaltenen Metallgries (etwa 10 g) gründlich aus. Zur Entfernung von Kohlebrocken schlämmt man das trockene Metallpulver mit Methylenjodid und wäscht mit A. und Ae. unter tüchtigem Durchreiben. Ausbeute 40%. Das Prod. enthielt 88.2% Th, 11.6 ThO_2, 0.04 Na, 0.03 Si, 0.06 Fe, 0.15 Kohlenstoff. H. von Wartenberg (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 867). Die Verwendung von $KThFl_5$ statt K_2ThCl_6 bietet keine Vorteile. A. Duboin (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 355). — 5. Wahrscheinlich sind $Rb_2ThCl_6,9H_2O$ und $Rb_2ThCl_6,8H_2O$ für die Darst. von reinem Th sehr geeignet. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **148**, 1519; *C.-B.* **1909** II, 179).

b) *Aus Thoriumdioxyd.* — 1. In einer (evakuierten oder Luft enthaltenden) geschlossenen Röhre erhitzt man ein Gemenge von 264 T. (1 Mol.) ThO_2 und 48 T. (2 At.) Mg sowie etwa 20% Überschuß dieses letzteren. Die Reduktion vollzieht sich unter sehr schwachem, manchmal kaum bemerkbarem Erglühen, ist aber trotzdem von deutlicher Mg-Verdampfung begleitet. Man erhält ein dunkelgraues Pulver, ein Gemenge von Th und MgO, mit wechselnden Mengen von ThO_2 und wohl auch von freiem Mg, das mit HCl lebhaft H entwickelt. Vollständige Reduktion ist nicht zu erreichen. Cl. Winkler (*Ber.* **24**, 885; *J. B.* **1891**, 497). Man bringt in eine verschlossene, wagerecht auf einem Rost befindliche Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, deren offenes Ende mit einer in Hg tauchenden Manometerröhre versehen ist, einige g eines Th-Salzes in guter Mischung mit MgO und Mg-Pulver in zwei Häufchen und erhitzt zuerst einen der beiden, wobei sich, wegen Absorption von N und O durch das Th, eine starke Leere im Rohr bildet, dann den zweiten. Man erhält reines Th in pulvriger Form im Gemisch mit Mg. Durch etwas verlängertes Erhitzen läßt sich das Mg sublimieren und vom Th trennen. C. Matignon (*Compt. rend.* **131**, (1900) 838). [Analysen fehlen.] — 2. Aus ThO_2 und Al durch Entzünden des Gemisches mit einer Zündkirsche. Th ist fein verteilt in einer gesinterten Masse. H. Goldschmidt (*Z. angew. Chem.* **1898**, 822; *Ann.* **301**, 19; *J. B.* **1898**, 248). Setzt man der Mischung Chlorate oder Perchlorate zu, so erhält man Th in regulinischer Form. K. A. Kühne (*D. R.-P.* 179403 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1474). Nach (1) unter Benutzung von Al statt Mg. Matignon. — 3. Wird Thoriumkarbid mit überschüssigem ThO_2 vermischt und umgeschmolzen, so erhält man kleine metallische Massen, die sich an der Luft nicht mehr verändern. L. Troost (*Compt. rend.* **116**, 1230; *C.-B.* **1893** II, 191). — 4. Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. ThO_2 (26.4 g) und 2 At. pulverisierter Zuckerkohle (2.4 g). Das Prod. enthielt 91.16 (92.90)% Th, 7.83 (7.02) C, 0.88 (Spuren) Stickstoff. H. Moissan u. A. Étard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, 429; *C.-B.* **1897** II, 1138; *J. B.* **1897**, 689). Die Reduktion erfolgt schon bei 1600°. H. C. Greenwood (*J. Chem. Soc.* **93**, 1483; *C.-B.* **1908** II, 1156). [S. a. bei ThO_2.] — 5. Um Th vom ThO_2 zu reinigen, erzeugt man mit leicht schmelzbaren Metallen (Sn, Zn, Pb, Cd, Cu, Al) Legierungen, die schmelzbar sind und sich von den Schlacken weit unter dem F. des Th trennen lassen [weitere Verarbeitung unter c)], Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 146503 (1900); *C.-B.* **1903** II, 1156), oder setzt man Ta oder ein anderes Metall der Vanadingruppe zu, welches das Oxyd reduziert. Durch starkes Erhitzen kann das gebildete Ta_2O_5, das flüchtiger als Th ist, abgetrieben werden. Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 190233 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1824). Die Reinigung gelingt durch Umschmelzen. Gelegentlich der Elektrolyse von K_2ThCl_6 [vgl. (4) unter a)], bei welcher sich ein Lichtbogen zwischen der Anode und dem die Kathode umhüllenden Metall gebildet hatte, wurden beim Auflösen der Schmelze vollständig geschmolzene Metall-

kügelchen gefunden. Sie waren silberweiß, ließen sich mit einem Hammer platt klopfen und lösten sich vollkommen in HCl ohne Hinterlassung von ThO_2. Stampft man ThO_2 in einem Kohletiegel fest, bohrt eine Höhlung aus, gibt die Metallpastille hinein und läßt einen Flammenbogen (bis 400 Ampere bei 100 Volt, während 2 Minuten) überschlagen, so werden beim Zerreiben der zusammengebackenen Oxydmasse einige Metallkügelchen erhalten. H. MOISSAN u. O. HÖNIGSCHMID (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 191; *Monatsh.* **27**, (1906) 695).

c) *Aus anderen Thoriumverbindungen.* — 1. Man erhitzt ThH_4 in einer Leere von 10 mm. Das Prod. enthält 96% bis 97% Th. CHAUVENET. — 2. Thoriumnitrid oder Verbb. des Th mit den Elementen der 5. Gruppe des periodischen Systems werden unter Vermeidung der Oxydation erhitzt. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 133958 (1900); *C.-B.* **1902** II, 556). — 3. Besonders geeignet für die Darst. von reinem Th ist kohlenstofffreies Sulfid [s. dieses]. SIEMENS u. HALSKE A.-G.; KUNHEIM & Co. Vgl. a. HERZFELD u. KORN. — 4. Die Legierungen des Th mit leicht schmelzbaren Metallen [vgl. unter b)] werden elektrolytisch oder mit chemischen Lösungsmitteln behandelt. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 146503 (1900); *C.-B.* **1903** II, 1156). — 5. Man läßt auf die Dämpfe flüchtiger Verbb. des Th, z. B. von Thoriumacetylacetonat, die Dämpfe von K oder Na einwirken. So kann man Kohlen- oder Metallfäden für Glühlampen mit Th überziehen. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 133959 (1900); *C.-B.* **1902** II, 835).

V. Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter, Zerlegbarkeit und Umwandlung.

A. *Atomgewicht.* — 232.42. INTERNAT. ATOM-GEW.-KOMMISSION für **1911**. BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. Aufl., **3**, 1224) ermittelte 1829 das Verhältnis von $ThO_2 : SO_3$ im $Th(SO_4)_2$ und gelangte (für O = 16; S = 32.074) zu den Zahlen 239.9 und 235.5. Ebenso erhielt CHYDENIUS 239.2 und 240.3; aus seinen sämtlichen Analysen der Thoriumsalze berechnete er das At.-Gew. 236.6. DELAFONTAINE zersetzte entweder $Th(SO_4)_2$ durch Glühen oder bestimmte in $Th(SO_4)_2$ das Verhältnis von $ThO_2 : SO_3$ und erhielt die Mittelzahlen 231.75 und 231.44. CLEVE fand durch Glühen von $Th(SO_4)_2$ im Mittel von 6 Verss. 233.8 (Maximum 234.4, Minimum 233.04). Zu 233.97 gelangte er durch 4 Analysen des Thoriumoxalats, wobei das Verhältnis zwischen CO_2 und ThO_2 der Rechnung zugrunde gelegt wurde. DELAFONTAINE fand später im Mittel von 14 Bestt. (Maximum 52.96; Minimum 52.13) als Aeq. 52.511, oder für Th^{IV} den Wert 232.11. Die von HERMANN (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 114) angegebenen Analysenresultate liefern nach L. F. NILSON (*Ber.* **15**, 2532; *J. B.* **1882**, 352), den verschiedenen Berechnungsarten nach, so verschiedene Werte, daß sie nicht berücksichtigt werden können. F. W. CLARKE (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *Am. Chem. J.* **3**, 263; *J. B.* **1881**, 7) gibt 233.951 bzw. 232.6 (*Chem. N.* **63**, 76; *J. B.* **1891**, 79) an. L. F. NILSON bestimmte erst den Verlust, den $Th(SO_4)_2,9H_2O$ bei gelindem Erhitzen erlitt [der Gehalt an H_2O wurde um 0.054% zu niedrig gef., B. BRAUNER bei R. ABEGG u. F. AUERBACH (*Handb. anorg. Chem., Leipzig* **1909**, III, **2**, 800)], und führte dann bei Weißglut in ThO_2 über. Er fand so als Aeq. im Mittel von 10 Verss. 58.09 (O = 8; S = 16) oder At.-Gew. 232.37 (O = 16; S = 32). Aus der Wertigkeit und dem Aeq. berechnen G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 1674), mit Einschluß der Reduktion der bei den Bestt. gewogenen Mengen auf den luftleeren Raum, das At.-Gew. zu 231.87 (O = 15.96) oder 232.45 (O = 16). (Gef. Aeq. = 57.997; O = 15.96; S = 31.98.) B. BRAUNER (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 191; *Chem. N.* **77**, 160; *C.-B.* **1898** I, 918; *J. B.* **1898**, 526) benutzte $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4,7H_2O$, das in $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ übergeführt wurde, bestimmte in diesem das Verhältnis von ThO_2 zu Oxalsäure und erhielt als Mittel von 8 Verss. (Minimum 232.31; Maximum 232.50) 232.42. (O = 16.) Bei der Reinigung nimmt das At.-Gew. ab, sodaß die Zahlen, auch auf C = 12.002 und N = 14.01 umgerechnet, zur Berechnung eines Mittelwertes nicht verwandt werden können. B. BRAUNER bei ABEGG u. AUERBACH (a. a. O., 802). G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 223) [vgl. a. G. URBAIN u. E. BUDISCHOVSKY (*Compt. rend.* **124**, 618; *C.-B.* **1897** I, 795)] erhielt bei wasserfreiem, durch Thoriumacetylacetonat gereinigtem $Th(SO_4)_2$ aus dem Verhältnis $ThO_2 : 2SO_3$ in 3 Bestt. 233.30, 233.75 und 233.58, aus einer H_2O-Best. des $Th(SO_4)_2,8H_2O$: 231.15, aus dem Verhältnis $Th(SO_4)_2,8H_2O : ThO_2$ 232.40. B. BRAUNER (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 67) gelangte durch Hydrolyse von $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_2,7H_2O$ [s. a. oben] zu einer festen Phase, die als „positive Fraktion“ Th_α = 233.5 (nach der Oxalmethode) bzw. 233.3 bis 233.7 (nach der Sulfatmethode) ergab, und zu einer fl., deren „negative Fraktionen“

zunächst $Th_\beta = 232.5$, dann 232.0 bis 231.9 und weiter sinkend bis 220 lieferten. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 771) führt [vgl. a. Abschnitt C.)] das hohe At.-Gew. des gewöhnlichen Th auf Beimengung von *Carolinium* zurück und fand durch Best. von ThO_2 und Cl im $ThCl_4$ für das „wirkliche" Th in drei Verss. 223.2 bzw. 223.3. Später erhielt er (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 922) nach der Sulfatmethode 255.5 bis 255.9 für Carolinium, 212.0 bis 213.5 für Berzelium, 220.1 bis 220.6 für eigentliches Th. Bei Nachprüfung der Zerlegungsmethoden haben R. J. Meyer u. A. Gumperz (*Ber.* **38**, (1905) 817) Bestt. des At.-Gew. durch Analyse des $Th(SO_4)_2$, $Th(C_2O_4)_2$, $ThCl_4$ und ThO_2 ausgeführt und als Mittel aus 12 Verss. 232.43 (Minimum 232.2, Maximum 232.7) erhalten. W. Biltz (*Ann.* **331**, 350; *J. B.* **1904**. 607) benutzte Thoriumacetylacetonat zu seinen Bestt. und fand im Mittel von 3 Verss. 232.67 (O = 16; H = 1.0076; C = 12.00). B. Brauner (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 951) [bei Abegg u. Auerbach (a. a. O., 806)] ermittelte aus dem Verhältnis $ThO_2 : SO_3$ in dem bei 440° bis 450° erhaltenen $Th(SO_4)_2$ 232.34, 232.37, 232.48, 232.52; aus dem Verhältnis $ThO_2 : (2SO_3.9H_2O)$ in $Th(SO_4)_2.9H_2O$ 232.36. Als abnorme (durch Beimischung bedingte?) Werte gibt er 223.1 bis 233.5 an.

B. *Wertigkeit und Charakter.* — Th ist vierwertig, Thoriumoxyd also ThO_2. Delafontaine; Mendelejeff (*Ann. Suppl.* 8, (1872) 151). Für die Vierwertigkeit spricht die Zus. verschiedener Verbb.: 1. die von $FeTh(CN)_6$, das auch bei einem Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$ entsteht (während Gd- und Ce-Metalle unter diesen Umständen $KR^{III}Fe(CN)_6$ geben); 2. die der beiden Verbb. $Hg(CN)_2,Th(OH)_3SCN$ und $3Hg(CN)_2,Th(OH)(SCN)_3$; 3. die des $Th(HCO_2)_4,3H_2O$, von dessen 3 Mol. H_2O zwei über H_2SO_4 fortgehen; 4. die Existenz der Sulfate mit 8 oder 9 Mol. H_2O auf $Th(SO_4)_2$; 5. die Zus. des ThP_2O_7 (während bei Er, Y, La und Ce aus sauren Lsgg. $R^{III}HP_2O_7$ entsteht); 6. die des $3Na_2CO_3,Th(CO_3)_2$. Th steht dem Zr sehr nahe, bildet aber keine den Verbb. mit ZrO analoge. Cleve (25). Die Vierwertigkeit folgt daraus, daß Thoriumplatinchlorid eine analoge Zus. hat wie die entsprechenden Verbb. des Sn und des Zr, Nilson (*Ber.* **9**, 1060, 1142; *J. B.* **1876**, 294); aus der Zus. anderer Verbb., Nilson (*Ber.* **16**, (1882) 162; **17**, (1883) 118); aus der spez. Wärme des Metalls, Nilson (*Compt. rend.* **96**, (1883) 346; *J. B.* **1883**, 409). Aus der Existenz eines Salzes von der Zus. ThO_2,SiO_2 (Th = 116.2) schließen L. Troost u. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **105**, 257; *J. B.* **1887**, 556), daß dem Thoriumoxyd die Formel ThO_2 zukommt. Die gef. DD. des $ThCl_4$ stimmt bei 1000° bis 1100° mit der nach dieser Formel ber. (12.928) überein. [Weiteres bei $ThCl_4$, siehe aber weiter unten.] G. Krüss u. L. F. Nilson (*Z. physik. Chem.* **1**, 301; *Ber.* **20**, 1671; *J. B.* **1887**, 55; *C.-B.* **1887**, 947, 977). Mehrere Bestt. des Mol.-Gew. von Thoriumacetylacetonat führen zur Formel ThR_4. W. Biltz (*Ann.* **331**, 338: *J. B.* **1904**, 607). S. a. P. S. Baker (*Am. Chem. J.* **11**, (1889) 138), der eine Zusammenstellung der bis dahin bekannt gewordenen auf die Wertigkeit des Th sich beziehenden Daten gibt, und B. D. Steele (*Chem. N.* **84**, 245; *C.-B.* **1902** I, 15), der die Stellung im periodischen System mit Bezug auf die Wertigkeit betrachtet. — Aus der DD. des $ThCl_4$ bei dem Sdp. des Zn (gef. 7.01 bis 7.49) folgt die Zweiwertigkeit des Th (DD. ber. für $ThCl_2$ 6.48). L. Troost (*Compt. rend.* **101**, 360; *J. B.* **1885**, 46). Th (At.-Gew. 116) ist zweiwertig, denn das Thoriumsilicowolframat ist pseudosymmetrisch wie die Silicowolframate des Ca und der Cermetalle [die Wyrouboff auch als zweiwertig betrachtet], während kein anderes Silicowolframat diesen Charakter hat, und auch geometrisch mit ihnen isomorph. Außerdem besteht eine erstaunliche Ähnlichkeit zwischen allen Eigenschaften der meisten einfachen und Doppelsalze des Th einerseits, des Ce, La und Di andererseits, außer, daß das Thoriumoxyd als schwache Base schwieriger gesättigte Verbb. gibt. Wäre das Thoriumoxyd ThO_2, so dürfte es (gerade wie ZrO_2, TiO_2, SiO_2) kein Silicowolframat, sondern müßte mit saurem Wolframaten Thorowolframate geben, während zahlreiche Verss., es in sauren Wolframaten zu lösen und eine komplexe Säure darzustellen, mißglückten. Schließlich hat das Thoriumkarbid dieselbe Formel und zers. W. ebenso wie Cerkarbid, während vierwertiges Th ein Karbid ThC geben müßte, das den

Karbiden SiC, TiC, ZrC, die das Wasser nicht zers., ähneln müßte. DELAFONTAINE schlug (1863) zuerst die Formel ThO_2 vor, weil er ThO_2 (wie ZrO_2, $SnCl_2$, TiO_2) für quadratisch ansah, ferner wegen der größeren Einfachheit der Formeln der gewässerten Salze und wegen der Analogien der Thoriumfluoride mit den Zirkoniumfluoriden. Nun hat aber NORDENSKIÖLD ThO_2 als kubisch nachgewiesen. Ferner vereinfachen sich die Formeln der Sulfate nur teilweise, und sind die Thoriumfluoride unl. nichtkristallinische Verbb., also nicht mit den Zirkoniumfluoriden und den Titanfluoriden zu vergleichen. NILSON hat die DD. des Chlorids zu 12.4, TROOST [vgl. unter Thoriumchlorid] zu 7.4 gefunden. RAMMELSBERG hat Isomorphismus zwischen Thoriumsulfat und dem Uranosulfat mit 9 Mol. H_2O nachgewiesen. Dieses kann aber ebensogut für die Vierwertigkeit des Th als für die Zweiwertigkeit des U in seinem niederen Oxyd sprechen. Die Gründe für die Vierwertigkeit des Th sind also durchaus nicht schlagend. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 285). [Vgl. a. G. WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1573; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 118).]

C. *Zerlegbarkeit und Umwandlung.* — Th ist vielleicht nicht einheitlich. AUER VON WELSBACH (*J. Gasbel.* **1901**, 661; *Chem. N.* **85**, (1902) 255). — Die Abscheidung eines neuen Elements, *Carolinium*, aus Th, gelingt auf folgende Weise: Man fällt eine neutrale aus sorgfältig gereinigtem $Th(OH)_4$ dargestellte Th-Lsg. mit SO_2 oder erhitzt eine Thoriumhydroxyd-Lsg. in Citronensäure, wobei das reine Th fast völlig als basisches Sulfit bzw. als weißes amorphes Citrat ausfällt. (D. des daraus durch Glühen erhaltenen ThO_2 9.188 bis 9.38). Das neue Element bleibt in Lsg. und kann im ersten Falle durch NH_3 als Hydroxyd, im zweiten durch Eindampfen der Lsg. und Glühen des Rückstands als Oxyd (D. 10.36 bis 10.53) gewonnen werden. Das At.-Gew. des neuen radioaktiven Elements scheint bei 260 bis 280 zu liegen. CH. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 764; *C.-B.* **1901** II, 1145). — Aus Material vom ursprünglichen At.-Gew. 232.5 wurden Fraktionen mit At.-Geww. von 212 bis 252 erhalten. Beim Erhitzen einer reinen Mischung von Zuckerkohle und ThO_2 (verschiedener Herkunft) in Cl in Quarzröhren wird ein flüchtiges Chlorid erhalten, dessen Menge mit der Dauer und der Höhe der Rk.-Temp. abnimmt. Das aus ihm dargestellte zart grüne Oxyd hat D. 8.47, das entsprechende, *Berzelium* genannte, Element das At.-Gew. 212. Steigert man die Temp. während des Durchleitens des Cl, so dest. $ThCl_4$ über unter Hinterlassung eines Rückstands, der nach Reinigung ein rötlichgraues Oxyd von D. 11.26 ergibt. Das diesem Oxyd entsprechende Element, *Carolinium*, hat das At.-Gew. 255.6. Das in weitgehendem Maße von Berzelium und Carolinium befreite *Neue Th* gibt das At.-Gew. 220.6. Das ursprüngliche Oxyd phosphoresziert unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht, die Oxyde von Berzelium und Carolinium nicht, während die Lumineszenz des neuen reinen ThO_2 durch die Entfernung der inaktiven Substanzen erhöht ist. Gewisse chemische Unterschiede sind vorhanden. CH. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 922; *Chem. N.* **90**, 151; *Chem. Ztg.* **28**, *Rep.* 267; *J. B.* **1904**, 590; *C.-B.* **1904** II, 977). Die spektroskopische Prüfung der drei erhaltenen Körper zeigte keine Unterschiede; danach wären die drei Körper identisch. CROOKES bei BASKERVILLE. Diese Verss. wurden (etwas abweichend, BASKERVILLE (*Ber.* **38**, (1905) 1444)) mit Th, das durch fraktionierte Fällung mit K_2CrO_4 gereinigt war, wiederholt. Sie ergaben, daß die drei Fraktionen (bei der Sublimation im Chlorstrom) dasselbe At.-Gew. haben. Nach dieser Methode ist also Th nicht spaltbar. R. J. MEYER u. A. GUMPERZ (*Ber.* **38**, 817; *C.-B.* **1905** I, 855). Die drei Fraktionen sind spektroskopisch identisch. G. EBERHARD (*Ber.* **38**, 826; *C.-B.* **1905** I, 857). — Durch fraktionierte hydrolytische Zers. von $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4.7H_2O$ erhält man zwei Reihen von Fraktionen [s. unter A.)]. Dem bei der Reinigung sinkenden Wert für das At.-Gew. von Th_β entspricht ein Herabgehen der D. von 10.2 auf 9.6. Th_β bildet basische Salze, eine Eigenschaft, die den gewöhnlichen Th-Salzen nicht zukommt. Eine Reihe von Analysen ergibt nach der Oxalatmethode $R^{IV} = 236.3$, die Analyse des aus wss. Lsg. mit A. gefällten Sulfats $R^{IV} = 280.7$, während mit gewöhnlichem Th unter gleichen Bedingungen $R^{IV} = 234.6$ gef. wird. B. BRAUNER (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 67; *C.-B.* **1901** I, 1036). Weder Carolinium noch Berzelium konnte gef. werden. Die vermeintliche Existenz ist auf Analysen, die durch B. basischer bzw. saurer Sulfate verschleiert sind, zurückzuführen. Die Fraktionen Th_α und Th_β sind identisch mit dem normalen Th. Die Beobachtung, daß Th_α eine Neigung zur B. basischer, Th_β eine zur B. saurer Salze zeigt, beruht auf Zufall. Th^{IV} ist ein einheitlicher Körper, der keine Beimengung eines anderen vierwertigen Elements enthält. B. BRAUNER bei ABEGG u. AUERBACH (*Handb. anorg. Chem., Leipzig* **1909**, III, **2**, 810). — Es muß angenommen werden, daß Th sich direkt in He umwandelt. Ein Vers., der noch der Bestätigung bedarf, ergab, daß 350 g Thoriumnitrat in 7 Monaten 2×10^{-10} g He entwickelten. F. SODDY (*Phil. Mag.* [6] **16**, 513; *C.-B.* **1908** II, 1491).

VI. Eigenschaften des Thoriums. A. *Physikalische Eigenschaften.* — 96%- bis 97%ig. Th ist schwarz. CHAUVENET (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 940). Dunkel bleigraues schweres Pulver, das unter dem Achat eisengraue Farbe und Metallglanz annimmt. BERZELIUS. Graues schillerndes Pulver, u. Mk. kleine dünne sechsseitige innig verwachsene Tafeln oder Lamellen. Kleinere Kristalle sind grau und wenig glänzend, größere besitzen an Ag oder Ni erinnernden Glanz. Augenscheinlich spröde. Gibt beim Reiben mit poliertem Achat einen silberglänzenden Strich. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, (1882) Nr. 7, 29; *Ber.* **15**, (1882) 2541). Nach (1) unter IV, a) kleine Kristalle, zu größeren Klumpen verfilzt. W. v. BOLTON (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 768). Regulär (von derselben Form wie Si). Oktaeder mit {100}, meist Zwillinge nach {111}, nach der Zwillingsebene tafelförmig und durch Parallelverwachsung blechartig. BRÖGGER (*Compt. rend.* **96**, 346; *Chem. N.* **47**, 128; *Z. Kryst.* **7**, 442; *J. B.* **1883**, 409). Isomorph mit Zr, RAMMELSBERG, NORDENSKJÖLD; nicht. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 12). Isomorph mit Si und Diamant. HERZFELD u. KORN. Mit keinem Element isomorph. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 123). Nach (4) unter IV, a) [S. 89] Pulver aus 2 mm großen Kriställchen; duktil. Der größte Teil des beigemengten ThO_2 ist in unregelmäßigen strukturlosen Knöllchen im Metall eingeschlossen. Ein mit schwacher HCl unter Berührung mit einem Platindraht angeätztes Kristallplättchen zeigt u. Mk. bei 175-facher Vergrößerung dreieckige Ätzfiguren, zwischen ihnen unregelmäßig dunkle Punkte, die bei weiterer Ätzung immer dicker werden und schließlich nach Wegätzung des Metalls einen lose zusammenhängenden Fetzen von ThO_2 hinterlassen. Ein kleiner Teil des ThO_2 ist auch vielleicht fest gelöst. H. VON WARTENBERG (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 868). Nach (4) unter IV, b) [S. 90] geschm. glänzende, dem Ti ähnlich gefärbte, bisweilen etwas gelbere M. von metallischem Bruch. Der gelbe Schimmer stammt von veränderlichen Beimengungen von Thoriumnitrid. Sehr hart; ritzt Glas tief, Quarz dagegen nicht. Gibt beim Schlagen mit Stahl prächtige Funken. Ist mit Hilfe von Rubin-Pulver polierbar. H. MOISSAN u. A. ÉTARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 429).

D. von krist. 11.230, von mattem amorphem 10.968, L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **40**, Nr. 1, 12; *Compt. rend.* **96**, 346; *Ber.* **16**, 153; *Chem. N.* **47**, 122; *J. B.* **1883**, 118); von pulvrigem 11.32, von gewalztem und geglühtem 12.16, W. v. BOLTON; D. 9.47, MOISSAN u. ÉTARD; 11.0102, 10.9901, (mit Beimengung von etwas ThO_2) 10.7824, F. L. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, Nr. 7, 33; *Ber.* **15**, (1882) 2544); 7.657 bis 7.795, CHYDENIUS; 7.35. BERGEMANN. D. des pulvrigen 11.3. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1047). — Atomvolumen 20.94. L. F. NILSON (1882). Stellung zu anderen Elementen nach At.- und Mol.-Vol.: B. D. STEELE (*Chem. N.* **84**, (1901) 245; *C.-B.* **1902** I, 15). Läßt sich zu gleichmäßigen Drähten usw. ziehen, selbst bei Ggw. von 10% und mehr ThO_2. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 194349 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1009). — Spez. Wärme (als Mittel von 0.02730 bis 0.02774 in 6 Bestt.) 0.02757, L. F. NILSON (1883); 0.02759. BRÖGGER bei NILSON (*Compt. rend.* **96**, (1883) 346). Atomwärme. 6.41. L. F. NILSON; BRÖGGER; Schm. nicht im Windofen, auch nicht beim Verbrennen in Sauerstoff. L. F. NILSON. Sintert beim elektrischen Erhitzen in der Leere zu festem dichten Metall zusammen und schm. bei etwa 1450°. W. v. BOLTON. Schm. bei 1450°, K. HONDA; nicht bei 1440°. H. MOISSAN u. O. HÖNIGSCHMID (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 191; *Monatsh.* **27**, (1906) 695). Schmp. des reinen karbidfreien Th wohl erheblich über 1700°, von unreinem 1690°. H. VON WARTENBERG. — Ist paramagnetisch: in Pulverform: Atommagnetismus (bezogen auf 1 g-At. in 1 l) 416.0×10^{-6}, Magnetisierungszahl $+ 81.0 \times 10^{6}$. ST. MEYER

(*Monatsh.* **20**, 369; *Wied. Ann.* **68**, 324; *C.-B.* **1899** II, 163, 740). Spez. magnetische Suszeptibilität von pulvrigem + 0.177. An zwei Präparaten (mit unbestimmtem Gehalt an Fe bzw. 0.3‰) bei Zimmertemp. gef. + 2.05 bzw. + 0.177. Der erstere Wert scheint zu hoch und nimmt mit steigendem Felde schnell ab. Der zweite Wert wurde an einem Präparat mit viel ThO_2 ermittelt, doch dürfte er ungefähr richtig sein. Bei Temp.-Steigerung bis 400° nimmt die Suszeptibilität stark zu. K. Honda (*a. a. O.*, 1046). — Spez. elektrischer Widerstand 0.401. Von Bolton. Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe: B. Neumann (*Z. physik. Chem.* **14**, 193; *C.-B.* **1894** II, 143); Wislicenus (*J. prakt. Chem.* [2] **54**, 18; *C.-B.* **1896** II, 772). — Setzt man eine flache Platte aus Th zwischen zwei konkaven Elektroden den Kathodenstrahlen aus, so wird sie während einiger Minuten weißglühend. A. A. Campbell Swinton (*Proc. Roy. Soc.* **65**, (1899) 115). Von Radiothorium und den übrigen Zerfallsprodd. befreites Th [vgl. Darst. (21) unter III, B.)] besitzt eine spezifische Radioaktivität 119, d. h. 11% der Aktivität desselben Th, wenn es sich mit seinen Zerfalls-Prodd. im Gleichgewicht befindet. Frühere Methoden reichten zur Entdeckung dieser kleinen Aktivität, die nicht auf die Ggw. von Jonium zurückzuführen ist, nicht aus. G. C. Ashman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, 65; *C.-B.* **1909** I, 508).

B. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen.* — Oxydiert sich bei gewöhnlichem Druck weder in Luft noch in reinem O; unter Druck findet Aufnahme von reinem O statt. Chauvenet (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 940). An der Luft bis 120° beständig. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, (1882), Nr. 7, 30; *Ber.* **15**, (1882), 2541). Verbrennt beim Erhitzen an der Luft noch unter Glühhitze (unter Rotglut, Moissan u. Étard) mit ungewöhnlichem Glanze zu ungeschm. weißem ThO_2. Berzelius; Chydenius; Nilson. Körnchen, die man in die Alkoholflamme fallen läßt, verbrennen mit weißem Feuerschein und unter starker Vergrößerung des Vol. Berzelius; Chydenius. Verbrennt beim Erhitzen in O (im Platinschiffchen) momentan mit blendendem Glanz. L. F. Nilson. Th-Pulver verbrennt (in der Bunsenflamme) unter glänzendem Funkensprühen zu Oxyd. W. von Bolton; Nilson; Moissan u. Étard. Fängt Feuer, wenn es auf geschm. $KClO_3$ geworfen wird. Moissan u. Étard. — Reduziert Metalle und Metalloide (wie P) aus ihren Verbb. R. Escales (*D. R.-P.* 145820 (1902); *C.-B.* **1903** II, 1155).

b) *Gegen andere Gase und gegen Dämpfe.* — Absorbiert He und Ar nicht, wenn in deren Ggw. ThO_2 mit Mg-Pulver erhitzt wird. W. Ramsay u. J. N. Collie (*Proc. Roy. Soc.* **60**, (1896) 53). — Verbindet sich mit Cl zu $ThCl_4$. Chauvenet. [Bildungswärme der Rk. siehe unter $ThCl_4$]. Verwandelt sich beim Erhitzen in Cl unter starker Erhitzung und starkem Leuchten in ein schneeweißes Sublimat von $ThCl_4$. Nilson. Erglüht beim Erhitzen in Cl unter dunkler Rotglut; die Rk. schreitet dann ohne weitere Erhitzung fort. Es entstehen schwere Dämpfe von $ThCl_4$; eine Mischung von Kohle und einem grauen Staub, der manchmal ThO_2 enthält, hinterbleibt. Moissan u. Étard. Ebenso läßt sich Th in Br- und J-Dämpfen verbrennen. L. F. Nilson; Moissan u. Étard. — Erhitzt man Th mit S, so verdampft S schon, bevor Th im Dampfe zu schwarzem ThS_2 mit fast so lebhaftem Lichte wie an der Luft, Berzelius, unter großem Feuer, L. F. Nilson, verbrennt. Verbindet sich mit S in dessen Dampf bei Rotglut. Gibt beim Erhitzen in H_2S ein dunkles Sulfid ohne Lichterscheinung. Moissan u. Étard. Verglimmt langsam im geschlossenen Rohr bei einem Druck des S-Dampfes von 50 mm zu unreinem ThS_2 [s. dieses]. H. von Wartenberg (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 871).

c) *Gegen Wasser.* — Von W. nicht verändert. L. F. Nilson. Enthält das Metall C (7 bis 8%), so entwickelt es mit k. W. langsam Gas (H, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 und Homologe). Moissan u. Étard.

d) *Gegen Säuren.* — HNO_3 greift weder konz. noch verd. an, Nilson; auch beim Kochen nicht merklich, von Bolton; löst schnell, Chydenius; nur bei längerem Kochen. Berzelius. — H_2SO_4 (auch konz., Nilson) greift nur langsam an, Nilson, von Bolton, unter schwacher Entw. von SO_2. Nilson. Verd. H_2SO_4 löst erst beim Erwärmen, dann leicht, Chydenius; bewirkt anfangs starke, doch schnell vorübergehende Entw. von H und löst den Rest des Th nur sehr langsam, sodaß man durch verd. H_2SO_4 dem Th beigemengtes ThO_2 ausziehen kann. Berzelius. — Von wss. HFl nicht verändert. Berzelius. — HCl löst in der Kälte langsam, beim Erhitzen schnell unter Entw. von Wasserstoff. Berzelius; L. F. Nilson (*Ber.* **15**, (1882) 2541). HCl wirkt heftig ein, wobei stets ein grauer Rückstand (etwa 15%) bleibt, der durch HNO_3 in einen zitronengelben Körper verwandelt wird. Von Bolton. Der Rückstand besteht wohl aus ThO_2. R. J. Meyer (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 809). Das ist nicht der Fall. H. Karstens (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 33). [S. a. unter $10ThO_2,4HCl$.] Bergemann's Metall wird nicht angegriffen. — Königswasser oxydiert und löst leicht. Berzelius; L. F. Nilson.

e) *Gegen Alkalihydroxyde.* — Alkalihydroxyde wirken nicht sichtlich ein. Berzelius, L. F. Nilson; auch beim Kochen nicht merklich. Von Bolton.

C. *Kolloides Thorium.* — Metallisches Th (mit 95% bis 96% freiem und gebundenem Th) wird in einer rauhen gläsernen Reibschale unter k. verd. Essigsäure längere Zeit intensiv verrieben. Man bringt den Brei auf ein Filter und wäscht die Essigsäure mit k. W. aus, bis ein Teil des Th kolloid durchs Filter geht. — Ziemlich intensiv gefärbtes Filtrat, im auffallenden Licht grau opaleszierend, im durchfallenden Licht (bei entsprechender Verd.) bräunlich. Das Hydrosol des Th ist ziemlich beständig, auch gegen gewisse Elektrolyte. Wird durch alkalische Agentien leicht koaguliert. Es fällen: sofort KOH und Na_2CO_3, nach wenigen bzw. einigen Minuten NH_4Cl bzw. $NaC_2H_3O_2$, nach 2 bzw. 15. bzw. 10, bzw. 60 Minuten: Na_2HPO_4, bzw. KCN, bzw. $K_2Cr_2O_7$ oder $CaCl_2$, bzw. $BaCl_2$. Beständig gegen verd. Mineralsäuren und Essigsäure. Durch Ausfrieren wird sichere Koagulation erreicht. — Bei Überführungs-Verss. im U-förmigen Gasrohr wandern die Teilchen zur Kathode (es gehen bei einer vorgelegten Spannung von 18 Volt nur 0.001 Amp. durch die Lsg.), sind also positiv geladen. Im Ultra-Mikroskop sind die Teilchen leuchtend hell, fast farblos; die Bewegungen der Ultramikronen sind sehr lebhafte. [Radioaktivität des Th-Sols im Original.] Das Gel enthält nur noch 20.5% Th, dagegen 78% ThO_2. E. Wedekind u. H. Baumhauer (*Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, (1909) 190). — Das koagulierte Kolloid läßt sich sehr leicht peptisieren durch verd. Lsgg. von Elektrolyten, besonders alkal. (z. B. durch NH_3 oder Ammoniumbasen, überhaupt anorganische oder organische Basen oder deren Karbonate). H. Kužel (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276).

VII. **Eigenschaften der Thorium-Verbindungen im allgemeinen.** A. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Optische Eigenschaften im allgemeinen.* — Thoriummineralien, die kein U enthalten, wirken nicht auf die photographische Platte ein. G. Bardet (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 63). — Reines $ThCl_4$ [Thoriumsalze, J. Formánek (*Qual. Spektralan.*, *Berlin* **1905**, 148)] gibt weder in der Flamme, noch im Funkenstrom (bei schwachem Funken, Formánek) ein Spektrum. R. Bunsen (*Pogg.* **155**, (1875) 380). Wasiumoxyd liefert kein Flammenspektrum. Bahr. Reines ThO_2 und $Th(SO_4)_2$ leuchten hellblau, haben

aber keine Linien im Spektrum. W. MUTHMANN u. C. BAUR (*Ber.* **33**, (1900) 1761). ThO_2 gibt keine deutlichen Emissionsbanden; das Spektrum ist bis 7 μ unterdrückt. Über 7 μ ist das Emissionsvermögen [vgl. a. RUBENS unter b)] nahezu so groß wie das eines vollständig strahlenden Körpers. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1908) 173). Ein starker elektrischer Funken gibt ein linienreicheres Spektrum mit den indigoblauen Linien 4393, 4382 und 4281. FORMÁNEK. Wellenlängen des Linienspektrums nach THALÉN (*Nova Acta Upsal.* [3] **6**) bei KAYSER (*Spektralan.* **1883**, 335):

5699	5640	5537	5446	5375	4919	4864	4393	4382	4281	4278	4273
G					Gr	Bl	I				

— Das zwischen Kohlen, die ThO_2 oder $Th(NO_3)_2$ enthalten, erzeugte Bogenspektrum hat im langwelligen Teil äußerst zahlreiche, zumeist sehr feine und schwache Linien [Wellenlängenmessungen im Original], die von einem mehr oder weniger starken kontinuierlichen Spektrum begleitet sind. Bei größerer DD. treten Fragmente eines Bandenspektrums (ThO_2?) auf. Sie zeigen sich auch bei Verwendung von $ThCl_4$. Charakteristisch ist eine kräftige kleine Bande, deren deutliche scharfe Kante gegen Violett liegt und allmählich gegen das äußere Rot zu abschattiert ist. Sie liegt bei $\lambda = 6406.29$. Schwächere Banden bzw. ihre Kanten bei 6122, 6146, 6233, 6246, 6266, 6288, 6311, 6385, 6390, 6415, 6511, 6526, 6552, 6895, 6924, 6953, 6982. Unter den Banden befinden sich zahlreiche Linien. Das Spektrum ist sehr veränderlich. Thoriumammoniumnitrat zeigt an Stelle der Banden zahlreiche Linien. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, (1910) 584). Über das Bogenspektrum im ultravioletten Teile bis $\lambda = 4651$ s. EXNER u. HASCHEK (Wellenlängentabellen), bei $\lambda = 3503$ bis 4535 F. L. COOPER (*Astrophys. J.* **29**, (1909) 329). — Die farblosen Salz-Lsgg. liefern kein Absorptionsspektrum, reagieren aber mit Alkanna. Durch Zusatz von mäßig konz. wss. $ThCl_4$-Lsg. wird Alkannatinktur violett und fluoresziert rot; statt des Alkannaspektrums tritt ein anderes intensives (mit fallender Konz. der verwendeten Lsg. nach links sich verschiebendes) Absorptionsspektrum auf: Hauptstreifen zwischen 6055 und 6081, Nebenstreifen zwischen 5599 und 5614 sowie zwischen 5195 und 5213. Bei sehr verd. Lsgg. von $ThCl_4$ bildet sich ein neues Absorptionsspektrum mit unsymmetrischen und nach rechts verzogenen Streifen (Hauptstreifen 6271, Nebenstreifen 5745 und 5276). Eine Spur NH_3 ändert das Spektrum nicht, überschüssiges verschiebt es nach links. Bei Verwendung von $Th(NO_3)_4$ statt $ThCl_4$ liegen die Hauptstreifen bei 6066 bis 6084, die Nebenstreifen bei 5614 bis 5625 und 5213 bis 5222, bei sehr verd. Lsgg. liegen die Hauptstreifen bei 6207, die Nebenstreifen bei 5707 und 5285. FORMÁNEK. Linien mit sechs oder mehr Komponenten sind im Spektrum des Th verhältnismäßig wenig vertreten. Die Zerlegungen durch ein Magnetfeld sind bei sehr vielen Multipla kleinerer Werte. Diese kleinen Werte stehen nicht in enger Beziehung zu aliquoten Teilen einer „normalen" Zerlegung. Zahlreiche Linien sind hinsichtlich der Zerlegung und der Intensität unsymmetrisch. Zahlreiche werden durch das Magnetfeld nicht zerlegt, aber in eigentümlicher Weise beeinflußt. Die Dissymmetrie ist wohl von der Feldstärke abhängig. B. E. MOORE (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 297). [Bemerkungen allgemeiner Natur hierzu von W. RITZ (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 307).]

b) *Auerbrenner und Gasglühlicht.* — Das Prinzip des Auerbrenners besteht darin, daß ein feuerbeständiger Glühkörper von kleiner M., kleiner Wärmeleitung, großer Oberfläche und großem (optischen) Emissionsvermögen im heißesten Teil des Bunsenbrenners zum Glühen erhitzt wird. E. ST. JOHN (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 433). — Die besondere Leuchtkraft des Auerstrumpfes beruht auf dem Vorhandensein einer festen Lsg. von CeO_2 in ThO_2, welche die Wärme der Flamme in ökonomischerer Weise in Licht zu verwandeln vermag als ein schwarzer Körper oder irgend eine andere bekannte Substanz. A. H. WHITE u. A. F. TRAVER (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 1012; *J. Gasbel.* **45**, (1902) 670). Die feste Lsg. wirkt in spez. Weise verändernd auf die Wellenlänge,

sodaß der Glühkörper mehr blaue und grüne Strahlen und weniger rote aussendet, d. h. er verwandelt einen größeren Teil der Flammenenergie in Licht und weniger in Wärme, als es die offene Flamme tut. A. H. WHITE, H. RUSSEL u. A. F. TRAVER (*Progressive Age* **1902**, Heft 6; *J. Gasbel.* **46**, 787; *J. B.* **1903**, 447). Die feste Lsg. entsteht aus dem Gemisch der Nitrate mit einiger Geschwindigkeit bei 500°. Das reine Cerinitrat liefert bei dieser Temp. CeO_3, das bei 600° nicht beständig ist. Die Lichtemission geht nur von dem dissoziierten Anteil aus (1% CeO_2). R. J. MEYER u. A. ANSCHÜTZ (*Ber.* **40**, (1907) 2639). Ein Petroleumglühlichtbrenner mit reinem ThO_2-Strumpf liefert ein Spektrum, das dem des normalen Auerbrenners im ganzen sehr ähnlich und hauptsächlich nur im sichtbaren Gebiet von letzterem verschieden ist. S. P. LANGLEY (*Ann. Astrophys. Observatory* **1**, (1900) 240). Ein Mantel mit 99% ThO_2 und 1% CeO_2 strahlt etwas mehr Licht aus als ein Mantel aus reinem ThO_2, wenn er der Wrkg. der Kathodenstrahlen ausgesetzt wird. A. A. CAMPBELL SWINTON (*Proc. Roy. Soc.* **65**, (1899) 117). Die Auermasse kommt durch Kathodenstrahlen nicht zum Leuchten. E. ST. JOHN; R. J. MEYER u. A. ANSCHÜTZ. — Einfluß, den die verschiedenen für den Glühkörper verwendeten Erden auf die Farbe des ausgestrahlten Lichts ausüben: Mc KEAN (*J. Gasbel.* **36**, (1893) 42); E. GLINZER (*J. Gasbel.* **36**, (1893) 310). Das in gewöhnlichen Thoriumpräparaten vorhandene Gd wirkt auf die Leuchtkraft der Auerstrümpfe besonders ungünstig ein. W. MUTHMANN u. E. BAUR (*Ber.* **33**, 2029; *C.-B.* **1900** II, 420). Ggw. von La beeinträchtigt die Dauerhaftigkeit der Glühkörper stark, Di soll das Licht beeinträchtigen und Formveränderungen der Glühkörper verursachen, Y scheint die Leuchtkraft erheblich zu verringern, Erbium soll sie erhöhen, gibt aber dem Lichte eine grünliche Färbung. O. N. WITT (*Über den Cergehalt der Thorsalze*, II, *Berlin* **1897**, 4) [Fünfte als Manuskript gedruckte, gelegentlich der Gasglühlicht-Prozesse abgegebene gutachtliche Äußerung.] — Der Gehalt des Glühstrumpfes an ThO_2 dient nur als Träger und Verdünnungsmittel für CeO_2. FOIX (*Compt. rend.* **144**, 685; *C.-B.* **1907** I, 1557). Th ist als Träger der katalytisch wirksamen Stoffe besonders geeignet durch seine Fähigkeit der enormen Oberflächenentwicklung und durch seine geringe spez. Wärme. C. KILLING (*J. Gasbel.* **39**, 697; *Chem. Ztg.* **11**, 497; *J. B.* **1896**, 77); G. C. SCHMIDT (*Verh. physik. Ges.* **1898**, 14). Beim Veraschen des mit Thorium- und Cerinitrat getränkten Strumpfes bildet das entstehende ThO_2 unter Aufblähen eine äußerst voluminöse feinfaserige schaumige M., und es werden daher die Teilchen von CeO_2 gewissermaßen auf Milliarden feinster Fäserchen von ThO_2 verteilt. Durch diese feine Verteilung entstehen an den Ceriumteilchen Temperaturmaxima, die wohl weit über 2000° liegen und den blendenden Lichtglanz erzeugen. H. BUNTE (*Ber.* **31**, 8; *Z. angew. Chem.* **1898**, 844; *J. Gasbel.* **41**, 19; *J. B.* **1898**, 504). Vgl. hierzu H. BUNTE u. H. LUGGIN (*J. Gasbel.* **44**, (1901) 411). Ce besitzt eine stark verdichtende Kraft gegenüber Gasen und beschleunigt dadurch die Verbrennung; die im raschen Intermittieren an der Oberfläche auftretende lokale Temperatursteigerung (über die Temp. im Innern) bewirkt eine starke Emission. Das Th gibt dem Ce eine ausgedehnte Oberfläche. CH. FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 433; *C.-B.* **1903** I, 122). Das ThO_2 speichert die Wärme auf und überträgt sie auf das CeO_2, das ein äußerst großes Wärmestrahlungsvermögen besitzt, sodaß für die Lichtstrahlung ständige Wärmezufuhr nötig ist. Bei genügend hoher Temp. ist das Spektrum des Ce viel reicher an leuchtenden Strahlen als das des Th. Das Licht eines Auerstrumpfes und eines reinen Th-Strumpfes ist weiß, das eines reinen Cerstrumpfes rot und sehr schwach, E. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*J. Gasbel.* **47**, 95; *C.-B.* **1904** I, 767); das eines reinen Th-Strumpfes ist schwach, AUER VON WELSBACH (*D. R.-P.* 74745 (1891)), und charakteristisch fahlrosenrot. O. N. WITT (a. a. O., 1). Die hohe Licht-Wrkg. kommt allein durch die als Zusätze angewendeten Stoffe, insbesondere durch das Ce, zustande, indem die die chemischen Rkk. auslösenden und beschleunigenden (katalytisch

wirksamen) Stoffe auch auf die Umwandlung von Wärmestrahlen in Lichtstrahlen eine katalytische Wrkg. ausüben. KILLING. Die Erdoxyde wirken bei der Verbrennung des Gases als O-Überträger, sodaß die starke Lichtentwicklung nicht lediglich durch die Flammentemp. zustande gebracht wird. F. WESTPHAL (*J. Gasbel.* **38**, 363; *J. B.* **1895**, 667); C. KILLING; H. BUNTE (*Dingl.* **306**, 143; *J. B.* **1897**, 688); E. G. LOVE (*Am. Gaslight J.* **1900**, 728; *J. Gasbel.* **43**, (1900) 938). Beim Auerbrenner findet fortwährende abwechselnde Reduktion und Oxydation statt; diese Oszillation des Zustandes (des CeO_2) ist von einer konstanten örtlich begrenzten, also konz. Wärmeabgabe und einer Entw. von naszierendem O begleitet. Durch den dadurch immens gesteigerten Verbrennungsvorgang des Gases wird so viel Wärme entwickelt, daß der Glühkörper in Weißglut gerät. MOSCHELES (*Z. Bel.* **1897**, 102). Vgl. hierzu die Erörterungen von C. KILLING (*J. Gasbel.* **40**, (1897) 339). Alle leuchtkräftigen Oxydgemische bestehen aus zwei chemisch ähnlichen Substanzen, wobei die eine im wesentlichen nur eine scharf präzisierte Oxydationsstufe aufweist (CaO, Al_2O_3, ThO_2), während die andere ein Körper mit mehreren Oxydationsstufen ist (Cr, U, Ce). Das Leuchten beruht vielleicht auf fortwährendem Oxydieren und Reduzieren der Substanz mit mehreren Oxydationsstufen, wobei eine Verb. mit dem anderen Oxyd fortwährend in schnellster Folge eintritt und sich wieder löst, und die auftretenden mol. Stöße möglicherweise Lichtschwingungen erzeugen. K. AUER VON WELSBACH (*J. Gasbel.* **44**, (1901) 485; *Chem. N.* **85**, (1902) 255). — Das Lichtemissionsvermögen ist gewissen (noch unbekannten) Mol.-Veränderungen der Glühmasse zuzuschreiben, die um so schneller vor sich gehen, je mehr man sich dem Schmp. der Glühsubstanzen nähert. V. B. LEWES (*J. Gasbel.* **40**, (1897) 184). — Das Ce spielt keine Rolle als Oxydationsvermittler bei den Verbrennungsvorgängen, denn ein Auerstrumpf leuchtet in der H-Cl-Flamme mit außerordentlich blendendem grünlichem Lichte ohne Veränderung des Glühkörpers. C. KILLING (*J. Gasbel.* **50**, (1907) 90). CeO_2 spielt im Auerstrumpf eine ähnliche Rolle wie der Sensibilisator in einer photographischen Platte, indem es an einer gewünschten Stelle des Spektrums einen Absorptionsstreifen hervorbringt, ohne die übrigen Spektralgebiete zu beeinflussen, eine Bedingung, die es allerdings nur mangelhaft erfüllt. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 738). Kritik bei O. LUMMER u. E. PRINGSHEIM (*Physikal. Z.* **7**, (1905) 89, 189; *C.-B.* **1906** I, 731, 1138). Das Ce macht die Schwingungen der ThO_2-Mol. denjenigen der Bunsenflamme synchron; katalytische Wrkg. übt es nicht aus. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **40**, (1897) 174; **41**, (1898) 352; **44**, (1901) 819; *C.-B.* **1897** II, 324; *J. B.* **1897**, 687; **1898**, 504). Das selektive und (namentlich im Rot, sowie wahrscheinlich im Infrarot) sehr kleine Emissionsvermögen der Auermasse zwingt sie, in der Flamme eine höhere Temp. als andere Körper anzunehmen, um die zugeführte Wärmeenergie in Gestalt von Strahlung zu zerstreuen. Die Annahme einer katalytischen Wrkg. des verbrennenden Gases auf die Strümpfe wird dadurch widerlegt. Auch beruht das starke Leuchten der Auerstrümpfe nicht auf Lumineszenz. H. LE CHATELIER u. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **126**, 1861; *J. Gasbel.* **41**, 733; *J. B.* **1898**, 113; *Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 566). Ein katalytischer Einfluß des Strumpfes in der Bunsenflamme auf die Temp. ist jedenfalls nur von verschwindend kleinem Einfluß. F. HABER u. F. RICHARDT (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 60). — Dem Glühkörper kommt fast gar kein Phosphoreszenzvermögen zu, ebenso ist keine bemerkenswerte Fluoreszenz zu beobachten. E. ST. JOHN (*Wied. Ann.* **56**, 433; *J. B.* **1895**, 222). — Die Lichtvermehrung im Auerstrumpf ist auf physikalische Ursachen zurückzuführen. W. GENTSCH (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **78**, (1899) 224). Bei der Strahlung des Auerstrumpfes handelt es sich um gewöhnliche Temp.-Strahlung im Kirchhoff'schen Sinne, also um einen rein thermaktinen Prozeß. E. ST. JOHN (*J. Gasbel.* **49**, (1906) 25). Das Incandeszenzlicht besteht aus stehenden Lichtwellen, die in den Poren des Glühkörpers durch intensive Bewegungen des Äthers in seiner Umgebung erzeugt werden, wie die Schallwellen in den Orgelpfeifen durch den Luftzug. KREBS (*Z. Bel.* **1897**, 131; *J. Gasbel.* **40**, (1897) 552). Vgl. hierzu die Kritik von C. HOHMANN (*J. Gasbel.* **40**, (1897) 456). Wegen seiner relativ

geringen Wärmeemission vermag der Auerstrumpf die Temp. der Flammengase weit vollkommener anzunehmen als Kohleteilchen oder ähnliche „schwarze“ Stoffe; lediglich die so erzielte starke Erhitzung befähigt ihn sodann zu seiner intensiven Wrkg., besonders der gelben bis violetten Strahlen, und bedingt die höhere Ökonomie des Auerbrenners. W. NERNST u. E. BOSE (*Physikal. Z.* **1**, (1900) 289; *J. Gasbel.* **44**, (1901) 412; *J. B.* **1900**, 43). Für die Lichtwirkung des Auerstrumpfes ist sein geringes Emissionsvermögen im Spektralgebiet zwischen 1 μ und 5 μ von entscheidender Bedeutung, da hierdurch der Wärmeverlust des Strumpfes durch Ausstrahlung auf ein sehr geringes Maß reduziert wird, und das Wärmegleichgewicht bei der außerordentlich hohen Temp. von etwa 1800° abs. statthat. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 735). Über Lichtkraft vgl. a. Mc KEAN bei O. N. WITT (*Chem. Ind.* **17**, (1894) 160). In der Gesamtemission des Gasglühlicht-Strumpfes ist ein ungemein hoher Prozentsatz langwelliger Wärmestrahlung vorhanden. H. RUBENS (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 576); H. RUBENS u. E. LADENBURG (*Ber. d. physik. Ges.* **7**, (1905) 171). — Für verschiedenartige Gewebe der Glühstrümpfe ist das Optimum der Lichtwirkung voraussichtlich bei etwas verschiedenem Ce-Gehalt zu erwarten. Die Lichtwirkung des Degea-Strumpfes übertrifft diejenige anderer Glühkörper mit höherem Ce-Gehalt im Blau erheblich, im Rot merklich. H. RUBENS (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 600). Ein experimenteller Beweis für eine spez. Tätigkeit des Cers in den h. Flammengasen, durch die die Strahlung des glühenden Körpers aus reinem Th etwa um 14 % erhöht wird, wurde erbracht von C. KILLING (*J. Gasbel.* **46**, (1903) 450). Beim Erhitzen von Glühstrümpfen mit verschiedenen Gehalten an Th und Ce im Bunsenbrenner und in der Wehneltflamme zeigte sich das Maximum der Lichtwirkung in der letzteren bei etwa demselben Gehalt an Ce, der auch für die Gebrauchsglühkörper als der günstigste erachtet wird. H. THIELE (*Ber.* **33**, (1899) 1860). Zur Theorie des Gasglühlichts vgl. noch E. BAUR (*Z. angew. Chem.* **1900**, 1055; *C.-B.* **1900** II, 1042); F. BÖSSNER (*Z. Oesterr. Ing. Arch.-Ver.* **1901**, 401); GUILLAUME (*Rev. Sciences* **1901**; *J. Eclair. au gaz* **1901**, 247, 270); HOFMANN (*Dissert., Erlangen* **1904**); B. LEWES (*J. Gaslight.* **1905**, 160); J. SWINBURNE (*J. Gaslight.* **1906**, 523).

c) *Thoriumsalze im besonderen.* — Farblos; schmecken rein und stark zusammenziehend, weder bitter noch süß. BERGEMANN.

B. *Chemisches Verhalten der Thoriumverbindungen.* — Vgl. a. unter Nachweis [S. 105]. — Verlieren beim Glühen die Säure, flüchtige leichter als die Zirkoniumsalze. BERZELIUS. — ThO_2 ist Pseudokatalysator. (Bei den Rkk. bildet sich Thoriumperoxyd.) C. ENGLER u. L. WÖHLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1901) 1; *C.-B.* **1902** I, 241). $Th(SO_4)_2$ wirkt als Kontaktsubstanz bei der Vereinigung von SO_2 mit Sauerstoff. V. HÖLBLING u. H. DIETZ (*D. R.-P.* 142144 (1902); *C.-B.* **1903** II, 76). $ThCl_4$ befördert energisch die Absorption des Luft-O durch Hydrochinon-Lsg. Es wurden 63.10 % des vorhandenen O absorbiert, bei Ggw. von NaCl statt $ThCl_4$ nur 17.82 %. E. FOUARD (*Compt. rend.* **142**, 1163; *C.-B.* **1906** II, 87). — Durch Elektrolyse der Lsgg. scheidet sich an der Kathode eine kaum wahrnehmbare Schicht von ThA, an der Anode bei genügend starkem Strom ThO_2 ab, in dem ThX vorhanden ist [vgl. a. $Th(NO_3)_4$-Lsgg.]. O. ANGELUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **16** II, 196; *C.-B.* **1907** II, 1391). — NH_3, KOH, NaOH fällen $Th(OH)_4$ [s. a. dieses], gallertartiges, BERZELIUS, quantitativ weißes flockiges, T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 427); unl. im Überschuß des Fällungsmittels. BERZELIUS; CLEVE. Die Fällung wird verhindert durch Weinsäure und Citronensäure, BERZELIUS, C. GLASER (*Z. anal. Chem.* **36**, 219; *C.-B.* **1897** I, 851), HERZFELD u. KORN, durch 25 %ig. Natriumcitrat- oder Kaliumnatriumtartrat-Lsg. SOLLMANN u. BROWN. — H_2O_2 fällt schon aus neutralen Lsgg. hydratisches Th_2O_7 [s. dieses], L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 360), quantitativ, bei Ggw. größerer Mengen von Sc überhaupt nicht, R. J. MEYER u. H. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **67**, 403; *C.-B.* **1910** II, 717); bei

Ggw. von NH_3 in der Kälte, L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 389), oder in der Wärme. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **100**, 606; *J. B.* **1885**, 493), P. T. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 57; *J. B.* **1885**, 492). G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **126**, 341; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, 219; *C.-B.* **1898** I, 529; II, 883) [s. a. unter „Analytisches" (S. 105)]. — $(NH_4)_2S$ fällt Thoriumhydroxyd, BERZELIUS; auch bei Ggw. von $NH_2OH.HCl$ (Unterschied von U). E. EBLER (*Z. anal. Chem.* **47**, 665; *C.-B.* **1908** II, 1635). SO_2 gibt in konz. $Th(NO_3)_4$-Lsg. einen weißen Nd. von $Th_2(OH)_2(SO_3)_3.37H_2O$ [s. diese Verb.; vgl. a. Prioritäts-Anspruch von A. BATÊK (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 87)], H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 233); fällt aus h. Lsgg. fast sämtliches Th als basisches Sulfat. Ch. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 761; *C.-B.* **1901** II, 1145). $(NH_4)_2SO_3$ fällt aus verd. Lsgg. Th quantitativ als basisches Sulfit [s. dieses], wl. im Überschuß von $(NH_4)_2SO_3$. GROSSMANN. Na_2SO_3 gibt einen Nd., l. in konz. Lsg. von Na_2SO_3, CHAVASTELON (*Compt. rend.* **130**, 781; *C.-B.* **1900** I, 876), ll. in wss. K_2SO_3 und Na_2SO_3 zu basischem Doppelsalz [s. unter Th und K bzw. Na]. Die Lsgg. der Ndd. in überschüssigem $(NH_4)_2SO_3$ und Na_2SO_3 werden durch NH_3 und KOH gefällt. GROSSMANN. Trägt man krist. K_2SO_4 in die Lsg. eines Thoriumsalzes ein, so trübt sie sich langsam durch Fällung von $K_4Th(SO_4)_4$, $2H_2O$ [s. dieses], das l. ist in reinem W., unl. in gesättigter K_2SO_4-Lsg., BERZELIUS, swl. in W., ll. in Säure. BAHR. Sd. gesättigte Lsg. von K_2SO_4 fällt vollständig die mit K_2SO_4 verunreinigte Verb., BERZELIUS; langsam, aber vollständig (Unterschied von Be und Al). HERZFELD u. KORN. Na_2SO_4 gibt bei nicht zu konz. Lsg. keinen Nd. CLEVE. [S. a. unter Th und Na.] $Na_2S_2O_3$ erzeugt in neutralen oder schwach sauren Lsgg. beim Erwärmen einen mit S verunreinigten schwach-gelben flockigen Nd., der in den Lsgg. anderer Salze der seltenen Erdmetalle nicht entsteht [s. bei Thoriumthiosulfat], BAHR, CHYDENIUS; fällt $Th(NO_3)_4$ in Siedhitze unvollständig. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **1902**, 302). [S. a. S. 83.] Erhitzt man Thoriumsalz-Lsg. mit überschüssigem $Na_2S_2O_3$ in einer mit etwas W. beschickten Pfungströhre eine Stunde lang im Paraffinbad auf 140° bis 200°, so fällt Th vollständig als Hydroxyd aus. J. T. NORTON JR. (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 115; *Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 223). — HFl fällt (aus wss. $ThCl_4$ quantitativ) $ThFl_4,4H_2O$ [s. dieses], CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, 43; *J. B.* **1863**, 194), das unl. in W. und in HFl ist. HERZFELD u. KORN. — NaClO bildet hydratisches ThO_3 [s. dieses]. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 364). — HJO_3 fällt weiße amorphe Flocken von $Th(JO_3)_4$ [s. a. S. 93 und bei Th und J], CLEVE, auch in stark saurer HNO_3-Lsg. (Unterschied von Sc). R. J. MEYER u. H. WINTER; R. J. MEYER u. M. SPETER (*Chem. Ztg.* **34**, 306; *C.-B.* **1910** I, 1642). KJO_3 gibt einen Nd. (ebenso in Lsgg. von Ce, La, Di). A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 783; *Chem. N.* **90**, (1904) 196). — Phosphorige, unterphosphorige und Unterphosphorsäure bzw. ihre Na-Salze geben Ndd. [Näheres unter Th und P.] O. KAUFFMANN (*Zur Kenntn. einiger neuer Th-Salze, Dissert., Rostock* **1899**, 32, 34, 36). Phosphorsäure oder Alkaliphosphate fällen nahezu quantitativ; die voluminösen flockigen oder schleimigen Ndd. [Näheres unter Th und P] sind l. im Überschuß des Fällungsmittels; sie werden aus der sauren Lsg. durch Verd. oder Erwärmung wieder gefällt. BERZELIUS; CLEVE. — Borax fällt. BERZELIUS. — $(NH_4)_2CO_3$ und Alkalikarbonate fällen basisches Thoriumkarbonat [s. dieses], l. in überschüssiger k. Alkalikarbonat-Lsg., BERZELIUS; swl. in verd., ll. in konz. Lsg., HERZFELD u. KORN; aus der Lsg. durch Kochen wieder fällbar. GLASER. Wird die Lsg. in $(NH_4)_2CO_3$ in einer verschlossenen Flasche erhitzt, so trübt sie

sich bei 60° und klärt sich beim Erkalten langsam wieder. Auch NH_3 beseitigt die Trübung. BERZELIUS. $NaHCO_3$ gibt einen in h. Ammoniumoxalat-Lsg. wl. Nd. SOLLMANN u. BROWN. $BaCO_3$ fällt k. Lsgg. vollständig, BERGEMANN; Weinsäure und Citronensäure verhindern die Fällung. HERZFELD u. KORN. Bleikarbonat (gefälltes) im Überschuß schlägt aus der Lsg. von Th in HNO_3 das Th vollständig nieder [s. a. S. 87]. W. B. GILES (*Chem. N.* **92**, 1; *C.-B.* **1905** II, 515). — Wss. H_2SiFl_6 oder Silicofluorid fällt, auch in stark saurer Lsg., vollständig, während die Metalle der Ce- und Y-Gruppe fast völlig in Lsg. bleiben. A. ROSENHEIM, R. J. MEYER u. I. KOPPEL (*D. R.-P.* 214886 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1603). — CrO_3 gibt in sd. Lsgg. schwer einen orangegelben deutlich kristallinischen Nd., Alkalibichromate fällen verd. sd. Lsgg. leicht, aber unvollständig. L. HABER (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **106**, (1897) 690; *Monatsh.* **18**, (1897) 698). — Wolframate (normale und saure) und Molybdate fällen weiße Flocken. BERZELIUS. Natriumwolframat fällt, Ammoniumvanadat kanariengelb. As_2O_3-Suspension quantitativ bei Ggw. von Natriumacetat. NEISH. Arsensäure gibt einen weißen flockigen Nd. BERZELIUS. — $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen weißen amorphen Nd., $K_3Fe(CN)_6$ keinen. BERZELIUS.

Viele organische Basen (unter ihnen Anilin, p-Toluidin, Chinolin) fällen, einige nicht. A. Mc M. JEFFERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 540; *C.-B.* **1902** II, 478); B. L. HARTWELL (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1128; *C.-B.* **1904** I, 53). Diäthylamin fällt die alkoh. Lsg. (ebenso die von Ce, Di, La). F. J. METZGER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 904). Setzt man zu einer verd. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ unter Umschütteln die Base, so fällen (manchmal erst in sehr langer Zeit) quantitativ Anilin (Trennung von La und Pr), o-Toluidin, Xylidin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzylamin, Pyridin, Piperidin, Chinolin (Trennung von La und Ne); dagegen nicht Phenylhydrazin. JEFFERSON. o-Chloranilin fällt nicht, m-Chloranilin erst beim Erhitzen, p-Chloranilin schon in der Kälte. Hexamethylentetramin fällt in 42 Stdn. in der Kälte nicht, bei Zusatz von $Zr(NO_3)_4$ sofort. α- und β-Naphtylamin, m-Bromanilin und p-Bromphenylhydrazin fällen unvollständig. p-Toluidin (am besten in schwach alkoh. Lsg. unter mäßiger Erwärmung) gibt einen quantitativen Nd. (Trennung von La, Ne, Pr). Außerdem fällen: Äthylamin, Äthylendiamin, Allylamin, Amylamin, Benzidin, Benzylmethylamin, Bornylamin, p-Bromanilin, n-Butylamin, i-Butylamin, Camphylamin, i-Chinolin, Diäthylamin, Diamylamin, Dibenzylamin, Di-i-Butylamin, Di-n-Butylamin, Dimethylamin, Dipropylamin, Heptylamin, Hexylamin, Methylamin, Neurin, α-Pikolin, Propylamin, Propylendiamin, Tetraäthylammoniumhydroxyd, Tetramethylammoniumhydroxyd, m-Toluylendiamin, Triäthylamin, Tribenzylamin, Tri-i-Butylamin, Trimethylamin, Tripropylamin. Außer o-Chloranilin fällen nicht: Benzylanilin, Dimethyl- und Dipropylnitrosamin, die Nitraniline, p-Nitrophenylhydrazin, Piperidin, Succinimid, Tetranitromethylanilin. (Die Basen wurden in W. oder A. oder in dem Gemenge, zuweilen unter Zusatz von Ae. gelöst; zu diesen Lsgg. wurden kleine Mengen von $Th(NO_3)_4$-Lsg. gefügt.) B. L. HARTWELL. — Acetylaceton fällt bei Ggw. von NH_3. W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1903) 336). [Näheres unter Th und C; vgl. a. S. 88.] — Natriumformiat gibt in sd. Thoriumsalz-Lsg. einen mikrokristallinischen Nd. von $Th(OH)_2(CO_2H)_2$. HABER. Kaliumacetat fällt neutrale Lsg. von $Th(NO_3)_4$ nicht, selbst nicht beim Erhitzen. BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1829**, 1; *Pogg.* **16**, (1829) 385). Natriumacetat gibt in der Kälte langsam, schnell beim Kochen einen körnig-kristallinischen, im Überschuß von $NaC_2H_3O_2$ unl. Nd. (aus $Th(NO_3)_4$ erhalten 28.20 bzw. 27.81 % ThO_2 (ber. 47.50)), P. JANNASCH u. J. SCHILLING (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, (1905) 30); gibt beim Kochen einen Nd., M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 348; *C.-B.* **1908** I, 298), von feinkörnigem $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ [s. dieses]. HABER. Bleiacetat fällt bei Ggw. von HNO_3 selbst in der Hitze unvollständig (Ce, La, Di nicht). NEISH. Ölsäure in stark alkoh. Lsg. liefert eine Fällung, unl. (Unterschied von Ce) im Überschuß, Linolsäure bei Ggw. von wenig oder viel (Unterschied von Ce, La, Di) Alkohol. NEISH. — Oxalsäure (auch l. Oxalat [?], CLEVE) fällt quanti-

tativ $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$, BERZELIUS; CLEVE (23) (Unterschied von Al und Be, HERZFELD u. KORN); der Nd. ist unl. selbst in viel Oxalsäure, BERZELIUS, etwas l. in verd. Mineralsäuren, BERZELIUS, CLEVE, HERZFELD u. KORN; l. in w. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ (Unterschied von Ce und Di); die Lsg. in sd. konz. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ setzt weder beim Verdünnen noch beim Erkalten etwas ab (Unterschied von La) [s. a. S. 84]. R. BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1875) 379). Ammoniumoxalat fällt in der Kälte. Der Nd. ist l. beim Erwärmen und krist. beim Erkalten, wenn nicht ein zu großer Überschuß von $(NH_4)_2C_2O_4$ verwendet wird. HCl scheidet beim Erkalten dieser h. Lsgg. quantitativ $Th(C_2O_4)_2$ ab. GLASER; HERZFELD u. KORN. Diese Fällbarkeit durch HCl unterscheidet Th von Zirkonium. C. JAMES (*Chem. N.* **97**, 205; *C.-B.* **1908** I, 1965). Alkalioxalate fällen komplexe Salze, unl. in W. und in Oxalsäure. BERZELIUS. — Succinate des a) NH_4, b) K, c) Na geben quantitativ weiße voluminöse im Überschusse der Fällungsmittel unl. Ndd. (aus $Th(NO_3)_4$ erhaltene hatten a) 47.49 bzw. 47.32% ThO_2, b) 47.48 bzw. 47.08, c) 47.27 bzw. 47.02 (ber. 47.50)). JANNASCH u. SCHILLING. Fumarsäure in gesättigter Lsg. in 40%ig. A. fällt neutrale Thorium-Lsgg., der 40% ihres Vol. an A. zugefügt sind, quantitativ (Unterschied von Ce, La, Di). Ammoniumfumarat fällt wss. Lsgg. (ebenso Ce, Di, La); der Nd. ist unl. im Überschuß, l. in Mineralsäuren. METZGER. Äpfelsäure gibt beim Kochen einen weißen kristallinischen Nd., l. in Natriumformiat und -acetat. HABER. Weinsäure [s. im übrigen unter Th und C] liefert eine gallertartige Fällung, CHYDENIUS, nicht quantitativ [Zahlen im Original] einen voluminösen kolloidartigen Nd., l. in einem großen Überschuß von Weinsäure, JANNASCH u. SCHILLING; fällt leicht, aber unvollständig, beim Kochen weiße Flocken, l. in Natriumformiat und -acetat. HABER. Ammoniumtartrat erzeugt einen dicken weißen Nd., der aber nur 33.09% des vorhandenen ThO_2 enthält. JANNASCH u. SCHILLING. Citronensäure gibt in Aceton-Lsg. eine Fällung, NEISH; verhält sich wie Äpfelsäure. HABER. Benzoesäure fällt quantitativ, Oxyisophtalsäure fast quantitativ aus wss. Lsg. (Ce, La, Di nicht); Salicylsäure gibt einen im Überschuß l. Nd. NEISH. Salicylate des NH_4 oder Na fällen fast neutrale $Th(NO_3)_4$-Lsg. auch in der Siedhitze (Unterschied von Ti). M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 346; *C.-B.* **1908** I, 298). p-Toluylsäure fällt, Gallussäure quantitativ einen flockigen schleimigen Nd. aus h. alkoh. Lsg., Tannin quantitativ; die drei Nitrobenzoesäuren, besonders die m-Verb. [s. a. A. KOLB u. H. AHRLE (*Z. angew. Chem.* **18**, 92; *C.-B.* **1905** I, 770); vgl. S. 87] geben in neutraler Lsg. von $Th(NO_3)_4$ quantitativ Ndd. (alle diese Reagentien fällen Ce, La, Di nicht). NEISH. Maleinsäure gibt mit der Lsg. von Thoriumsalz in 50%-ig. A. in der Hitze einen teilweisen Nd.; Zimt-, Pikrin- und Phtalsäure fällen aus alkoh. Lsg. (im Gegensatz zu Ce, Di, La; fast quantitativ; aus wss. Lsg. teilweise beim Erwärmen). Succinimid fällt Th (nicht Ce) teilweise aus alkoh. Lsgg. Keine Ndd. fallen mit Harnstoff, Thioharnstoff, Acetamid und Semicarbazin. METZGER. — Albumin gibt mit Lsgg. von $Th(NO_3)_4$ und anderen Th-Salzen sehr konz. Lsgg., die farblos, oft ein wenig opaleszierend sind, beim Bewegen schäumen, Albumose oder vermutlich Pepton enthalten, weder die Rkk. des Th noch die des Albumins geben und einen amorphen Trockenrückstand liefern. Man gibt durch Erwärmen koaguliertes, gewaschenes und mit h. W. zerriebenes Eiweiß in kleinen Anteilen zu sd. 2%ig. Lsg. von $Th(NO_3)_4$, wobei nach anfänglicher Verminderung des Vol. das Albumin aufquillt und sich unter Schäumen zu lösen beginnt, und ersetzt das verdampfende W. durch $Th(NO_3)_4$-Lsg. Die gesättigte Lsg. vermag andere Kolloide nicht mehr zu peptonisieren. Einige Arten von Bakterien und Schimmelpilzen wachsen darin weiter. Andere koagulierte Albumine (auch Kreatin) verhalten sich ähnlich. B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 495; *C.-B.* **1908** I, 608).

C. *Physiologisches Verhalten.* — Thoriumsulfat wirkt auf niedere Pflanzen und Tiere nicht schädlich, TH. BOKORNY (*Chem. Ztg.* 18, 1739; *C.-B.* **1894** II, 999); schädigt in Dosen von 0.5 bis 1 g in 1 l an niedere Organismen (wie Bierhefe, Diastase und Emulsin), in solchen von 5 g an auch verschiedene Pflanzen. A. HÉBERT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 690). Eine Beigabe von 10 bzw. 100 mg Thoriumnitrat auf 1 kg Boden erzeugte bei Topf-Verss. keine besonders ins Auge fallenden Unterschiede; bei Panicum frumentaceum ließ sich eine schwache Reiz-Wrkg. annehmen. K. ASO (*Bull. College Agric. Tokyo* **6**, 143; *C.-B.* **1904** II, 49). Th gleicht in seiner pharmakologischen Wrkg. dem Al. Es wird durch den Verdauungskanal weder absorbiert noch ausgeschieden. $Th(NO_3)_4$ hat die Eigenschaften eines adstringierenden Reizmittels, ist antiseptisch, hat einen ausgesprochen zusammenziehenden Geschmack und zieht die Mesenterialdrüsen bei lokaler Anwendung zusammen. Die Injektion verursacht nur lokale Wrkg. Seine Giftigkeit ist sehr gering. Die ausfällende, adstringierende und reizende Wrkgg. kann aufgehoben werden durch Lösen in einer Lsg. von Natriumcitrat. T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 426). $ThCl_4$ wirkt heftig adstringierend. Protein-Lsgg. werden gefällt, Blut unter Schwarzfärbung Muskelfasern werden gebleicht und gehärtet, die meisten Gewebe gehärtet und zusammengezogen. A. F. CHACE u. W. J. GIES (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 457; *C.-B.* **1908** I, 1308). Thoriumsalze haben auf das normale sowie auf das fettig degenerierte Herz dieselbe Wrkg. wie Cäsiumsalze. S. TUVERI (*Arch. Farmacol.* **8**, 297; *C.-B.* **1909** II, 1266).

VIII. Verwendung des Thoriums und seiner Verbindungen. A. *Zur Herstellung von Gasglühlichtstrümpfen.* — Dies ist die ausgedehnteste Verwendung. [Angaben über die Theorie des Gasglühlichts siehe vorher (S. 97).] Aus der sehr reichhaltigen Literatur seien die folgenden Arbeiten angeführt: L. C. ANDÉS (*Das Gasglühlicht und die Herst. der Glühstrümpfe, Leipzig* **1902**); C. R. BÖHM (*Das Gasglühlicht, seine Geschichte, Herst. u. Anwendung, Leipzig* **1905**; *Das Gasglühlicht, Leipzig* **1904**, 165); H. BUNTE (*Ber.* **31**, (1898) 5); L. CASTELLANI (*Das Gasglühlicht. Die Fabrikation der Glühnetze (Strümpfe), Wien* **1901**); H. W. FISCHER (*Der Auerstrumpf, Stuttgart* **1906**); W. GENTSCH (*Gasglühlicht. Dessen Geschichte, Wesen u. Wrkg., Stuttgart* **1895**; *J. Gasbel.* **37**, (1894) 193; *Verh. Ver. Gewerbfl.* **78**, (1899) 57, 101, 141, 210 u. 225); E. GLINZER (*Z. angew. Chem.* **1895**, 185; *J. Gasbel.* **38**, 295, 310; *J. B.* **1895**, 667); G. HARTWIG (*Das Gasglühlicht, Dresden* **1894**); E. HINTZ (*Z. analyt. Chem.* **37**, 504; *J. B.* **1898**, 531; *C.-B.* **1898** II, 875; *Über Gasglühlicht, Wiesbaden* **1899**); G. KERN (*Le Bec Auer, Straßburg* **1899**); G. VON KNORRE (*Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.* **75**, (1896) 156); V. LOOS (*Allgem. Ingen.-Ztg.* **1901**, Nr. 1, 245); O. LUMMER (*J. Gasbel.* **40**, 662; *C.-B.* **1897** II, 929, 993); M. M. MERLE (*Monit. scient.* [4] **11**, (1897) 257); VON OECHELHÄUSER (*Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.* **71**, (1892) 276); M. RUBNER (*Arch. Hyg.* **23**, 193; *C.-B.* **1895** I, 861; *Hyg. Rdsch.* **5**, 193; *J. B.* **1895**, 224, 226 u. 227); SÖHREN (*J. Gasbel.* **39**, (1896) 545, 561 u. 577); E. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*J. Gasbel.* **47**, 21, 46, 75, 90; *C.-B.* **1904** I, 766). Über Untersuchung und Photometrierung von Glühlicht vgl. noch: BER. DER LICHTMESS-KOMMISSION DES DEUTSCHEN VER. VON GAS- U. WASSERFACHMÄNNERN (*J. Gasbel.* **42**, (1899) 557; **44**, (1901) 697); H. BUNTE (*J. Gasbel.* **38**, 449, 451; *C.-B.* **1895** II, 469, 470; *J. B.* **1895**, 665); DREHSCHMIDT (*J. Gasbel.* **49**, (1906) 765); F. JOLY (*J. Gasbel.* **39**, (1896) 602); WEDDING (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 49, 466, 599, 705).

B. *Fernere Verwendung.* — Als Kontaktsubstanz [s. a. S. 100] bei der Darst. von SO_3 dient $Th(SO_4)_2$ für sich allein oder in Mischung mit anderen seltenen Erdmetallsalzen. V. HÖLBLING u. H. DIETZ (*D. R.-P.* 142144 (1902); *C.-B.* **1903** II, 76). Als Reduktionsmittel findet Th allein oder im Gemenge oder in Legierung mit anderen Metallen Verwendung zur Darst. von Metallen, Metalloiden oder Legierungen an Stelle von C, Alkalimetallen, Mg, Al und den Karbiden der beiden letzteren. R. ESCALES (*D. R.-P.* 145820 (1902); *C.-B.* **1903** II, 1155). Zu elektrischen Glühlichtfäden. Die Fäden oder Bänder aus Th werden vor dem Ziehen unter Hindurchleiten des elektrischen Stromes längere Zeit bis nahe an den Schmp. erhitzt, wodurch sie erheblich duktiler werden. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 154998 (1902); *C.-B.* **1904** II, 1267). Zu elektrischen Heizkörpern, auch für Nernst-Lampen. CONSORT. F. ELEKTROCHEM. INDUSTRIE u. W. NERNST (*D. R.-P.* 164802 (1903); 166374 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1760; **1906** I, 518). Zu Schirmen, die für Röntgenstrahlen undurchlässig sind, dient ThO_2. C. KAESTLE (*Münch. Med. Wchschr.* **56**, 919; *C.-B.* **1909** I, 1827); VALENTINER u. SCHWARZ (*D. R.-P.* 228375 (1909); *C.-B.* **1910** II, 1792).

IX. Analytisches. — S. a. VII. B.) [S. 100]. — A. *Nachweis.* — ThO_2 löst sich vor dem Lötrohr sehr langsam in Borax oder Phosphorsalz; die mit ThO_2 gesättigte Perle wird beim Erkalten milchweiß, die minder gesättigte bleibt

klar. Vor dem Lötrohr unl. in Na_2CO_3. BERZELIUS. Beim Glühen mit Na_2CO_3 wird kein CO_2 entwickelt. HIORTDAHL (*Compt. rend.* **61**, 175; *J. B.* **1865**, 185). — Die Lsg. eines Thoriumsalzes gibt durch überschüssiges H_2O_2 und Erwärmen gegen 60° einen gelatinösen Nd. Man kann so $^1/_{1000}$ ThO_2 in einem Gemisch mit Ce allein oder mit den Metallen der Ce- und Gd-Gruppe erkennen und selbst quantitativ bestimmen. Bei Anwesenheit von viel Ce ist etwas von diesem im Nd. enthalten. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **126**, 341; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, 219; *C.-B.* **1898** I, 529; II, 883). Dieser Nachweis gelingt in Ggw. von Sc nur bei sehr erheblicher Menge von Th-Salz. R. J. MEYER u. H. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **67**, 398; *C.-B.* **1910** II, 717). — Kann mikroskopisch an der charakteristischen Gestalt seines Sulfats oder Oxalats erkannt werden. K. HAUSHOFER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **13**, 436; *Ber.* **17**, *Ref.* 182; *J. B.* **1884**, 1551). — Nachweis mittelst der Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkanna [s. a. S. 97], J. FORMÁNEK (*Z. anal. Chem.* **39**, 409 u. 673; *C.-B.* **1900** II, 714; **1901** I, 275), nach der Kathodenlumineszenzmethode. W. MUTHMANN u. E. BAUR (*Ber.* **33**, 2028; *C.-B.* **1900** II, 420). Verunreinigungen von ThO_2 (Oxyde der Ytter- oder Cerit-Erden) können bei einer Menge von 0.5% (und ohne Zweifel wohl noch in viel kleineren Mengen) gut und sicher spektralanalytisch nachgewiesen werden. G. EBERHARD (*Ber.* **38**, (1905) 828).

B. *Qualitative Trennungen.* — S. hierzu außer VII, B.) [S. 100] auch IX, A.). — Schema für die Trennung der seltenen Erden: C. JAMES (*Chem. N.* **97**, 205; *C.-B.* **1908** I, 1965); J. v. PANAYEFF (*Verhalten d. wicht. selt. Erden zu Reagentien, Halle* **1909**). Trennung von Ga durch KOH, $K_4Fe(CN)_6$ und Arsensulfid. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **94**, 1441; *J. B.* **1882**, 1296). Trennung von La, Ce und Di durch 0.32%ig. Lsg. von Kaliumazid (nach 1 Minute langem Aufkochen fällt Th als $Th(OH)_4$ aus). L. M. DENNIS (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 947; *C.-B.* **1897** I, 128). [S. a. S. 86.] Trennung von Eisen: J. MERRITT MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 852). Trennung der Basen der vierten Gruppe und der seltenen Erden: G. POSETTO (*Giorn. Farm.* **48**, 49; *C.-B.* **1898** I, 634). Trennung der seltenen Erden: G. URBAIN (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 374; [3] **19**, 381; *C.-B.* **1896** I, 887; **1898** I, 1265; *Compt. rend.* **124**, 618; **126**, 835; **127**, 107; *C.-B.* **1897** I, 795; **1898** I, 879; II, 408; *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, 184; *C.-B.* **1900** I, 516); B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 982); G. P. DROSSBACH (*Z. Beleuchtungswesen* **1897**, 303); HERZFELD u. KORN (*Chemie der seltenen Erden. Berlin* **1901**). Analyse von Glühlichtstrümpfen: TH. B. STILLMANN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 60).

C. *Quantitative Bestimmungen und Trennungen.* — S. hierzu außer VII, B.) [S. 100] auch III, B.) [S. 84]. — a) *Allgemeine Methoden.* — Fällung als $Th(OH)_4$. C. GLASER (*Z. anal. Chem.* **36**, 213; *C.-B.* **1897** I, 851). Fällung durch Wasserstoffperoxyd. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **1902**, 304). [S. a. bei den Trennungen.] Thoriumnitratanalysen nach dem Thiosulfatverfahren: R. FRESENIUS u. E. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **35**, 525; *C.-B.* **1896** II, 756); J. L. SMITH (*Chem. N.* **51**, 289, 304; *J. B.* **1885**, 1931). Fällung als Oxalat und Best. als ThO_2 s. unter Abschnitt III). — Elektrolytische Trennung von Ba: TH. P. MCCUTCHEON (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1445; *C.-B.* **1907** II, 2074). Von Be durch Eintropfen der Chloride in wss. NaOH (Be bleibt gelöst). F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, 49; *C.-B.* **1910** II, 1361). Von Ti durch Ammoniumsalicylat. M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, 346; *C.-B.* **1908** I, 298). Von U: E. EBLER (*Z. anal. Chem.* **47**, 665; *C.-B.* **1908** II, 1635). Elektrolytisch in H_2SO_4-Lsg. von Fe. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 883). Von Fe durch die Löslichkeit des $FeCl_3$ in Ae. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 846; *J. B.* **1898**, 526). Von Fe und U in ammoniakalischer Lsg. durch $NH_2 \cdot OH$. P. JANNASCH u. J. SCHILLING (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, 29; *C.-B.* **1905** II, 708). Von Zr durch Schmelzen mit $KHFl_2$. M. DELAFONTAINE (*Chem. N.* **75**, 230; *C.-B.* **1897** II, 70). — Von den seltenen Erden: B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 982). Durch H_2O_2. [Näheres siehe unter A.)]. Durch NaOH und Chlor. J. L. SMITH (*Am. Chem. J.* **5**, (1883) 44, 73; *Chem. N.* **48**, (1883) 13, 29; **51**, (1885) 289, 304; *J. B.* **1883**, 1563; **1885**, 1931). Durch organische Basen [näheres S. 102]. Von Cer durch Erhitzen auf 700° bis 780° in einem Strome von Cl und S_2Cl_2, wobei nur $ThCl_4$ flüchtig ist, F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, 49; *C.-B.* **1910** II, 1361); durch Fällung mit $Na_2S_2O_3$, durch die Löslichkeit des Thoriumoxalats in Ammoniumoxalat, auch unter Zusatz von Ammoniumacetat, E. HINTZ u. H. WEBER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 676; *C.-B.* **1898** I, 144); durch Fumarsäure. F. J. METZGER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 906). Best. und Trennung von der Yttrium-Ceriumgruppe durch $PbCO_3$. W. B. GILES

(*Chem. N.* **92**, 1. 30; *C.-B.* **1905** II, 515, 1051). Von Ce, La und Di durch KN_3 und Aufkochen (Fällung von $Th(OH)_4$), L. M. Dennis (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 947; *C.-B.* **1897** I, 128; Th. Curtius u. A. Darapsky (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, 408; *C.-B.* **1900** II, 15), nicht ganz genau, G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Compt. rend.* **126**, 340; *C.-B.* **1898** I, 530); durch m-Nitrobenzoesäure. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 780; *C.-B.* **1904** II, 848; *J. B.* **1904**, 590); A. Kolb u. H. Ahrle (*Z. angew. Chem.* **18**, 92; *C.-B.* **1905** I, 770).

B. *Besondere Methoden.* a) *Thorit.* — E. Hintz u. Weber (*Z. anal. Chem.* **36**, 27; *C.-B.* **1897** I, 306; *J. B.* **1897**, 1036).

b) *Monazit.* — G. P. Drossbach (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 482, 581; *Ber.* **29**, 2452; *C.-B.* **1896**, 1085); C. Glaser (*Chem. Ztg.* **20**, 612; *J. B.* **1896**, 2119); O. Boudouard (*Bull. soc. chim.* [3] **19**. 10; *J. B.* **1898**, 534; *C.-B.* **1898** I, 435); E. Benz (*Z. angew. Chem.* **1902**, 209); F. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 275, 906; *C.-B.* **1902** I, 1046; II, 1391); E. Hussak u. J. Reitinger (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 550); A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 780; *C.-B.* **1904** II, 848); O. Hauser u. F. Wirth (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 484); V. Borelli (*Gazz. chim. ital.* **39** I, 425; *C.-B.* **1909** II, 235); R. J. Meyer u. M. Speter (*Chem. Ztg.* **34**, 306; *C.-B.* **1910** I, 1642).

c) *Samarskit.* — J. L. Smith (*Am. Chem. J.* **5**, 44 u. 73; *Chem. N.* **48**, 13 u. 29; **51**, 289, 304; *J. B.* **1883**, 1561; **1885**, 1931) schließt mit HFl auf.

d) Glühkörper. — E. Hintz (*Z. anal. Chem.* **37**, 94; *J. B.* **1898**, 530); C. Killing [mkr.] (*J. Gasbel.* **45**, (1902) 461); Th. B. Stillmann (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 60).

THORIUM UND WASSERSTOFF.

Thoriumhydride. a) ThH_2. — Läßt man bei der Reduktion von ThO_2 durch Mg Wasserstoff hinzutreten, so strömt dieser lebhaft nach. — Hell bräunlichgrau bei Mangel an Mg; bei Überschuß an Mg grauschwarz mit 0.50 % H. In jedem Fall äußerst leicht entzündlich; verbrennt unter Flammenbildung und äußerst lebhaftem Erglühen. Verd. HCl entwickelt lebhaft Wasserstoff. Cl. Winkler (*Ber.* **24**, 886; *J. B.* **1891**, 498).

			Winkler
Th	232	99.16	99.32
2H	2	0.85	0.68
ThH_2	234	100.01	100.00

[Die gef. Zahlen aus einem mit Mg verunreinigten Prod. auf das reine umgerechnet.]

b) ThH_4. — 1. Man erhitzt in einem Rohr, das nach dem Verdrängen der Luft an einem Ende geschlossen wird, während das andere an einen H-Apparat angeschlossen bleibt, Th in H langsam. Es erglüht dann plötzlich, während H in die Röhre strömt. Man läßt erkalten, bevor man das Schiffchen mit der Rk.-M. aus dem Rohr nimmt, da sonst Explosion (durch Freiwerden des H) auftreten kann. Matignon (*Compt. rend.* **131**, (1900) 891); C. Matignon u. M. Delépine (*Compt. rend.* **132**, (1901) 36; *Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 137). — 2. Man läßt LiH (im Eisenschiffchen im Quarzrohr) auf bis 600° erhitztes $ThCl_4$ einwirken. Die Rk. beginnt sogleich unter Aufglühen. Chauvenet (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 940). — Äußerlich kaum vom Th verschieden, kaum etwas matter und dunkler. Stark dissoziierbar. Im einzelnen wurde gef.:

a)	Temp. t°	282	299	308	322	352	367	381	384	387	390
	mm Druck	160	242.5	282	323	488	624	672	705	740	760
b)	Temp. t°				328	350′	369	382			390
	mm Druck				300	500	645	695			760

Reihe b) wurde bei stetig wachsender Temp. erhalten. Aus der Dissoziationstemperatur für 760 mm Druck von 390° errechnet sich: Bildungswärme: $\frac{1}{2}Th + H_2 = \frac{1}{2}ThH_4 +$ 21.4 Cal. Matignon u. Delépine. Spaltet sich beim Erhitzen in der Leere

in Th und Wasserstoff. CHAUVENET. Explodiert (durch frei gewordenen H) beim Erhitzen in einer kleinen Röhre bei Ggw. von Luft. Verbrennt in O, doch ohne das lebhafte Erglühen, das Th dabei zeigt. Cl greift bei gewöhnlicher Temp. nicht sofort an. Wird durch W. nicht zers. HCl greift, besonders in der Hitze, an. — Gef. 1.70% H (ber. 1.72); 14.5% H_2O (ber. 15.2). MATIGNON u. DELÉPINE.

THORIUM UND SAUERSTOFF.

I. Thoriumoxyde. A. *Allgemeines und vermeintliches Th_3O_5.* — Th bildet nur ein Oxyd. J. R. RYDBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1885**, 69; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 383). — ThO konnte durch Behandeln von ThOS bei Rot- oder bei Weißglut mit H nicht erhalten werden. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 55). — Das Th_3O_5 von LOCKE ist Thoriummetaoxyd [s. bei diesem (S. 110)]. STEVENS (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 47); WYROUBOFF (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 90).

B. *Thoriumdioxyd.* ThO_2. a) *Gewöhnliches.* — Natürlich als Thorianit [s. S. 77]. — Konstitution: WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 118; *Compt. rend.* **128**, (1899) 1573).

α) *Darstellung und Reinigung.* $α^1$) *Des amorphen Thoriumdioxyds.* — 1. Durch Erhitzen von Th an der Luft oder in O, sowie durch Oxydation mit geschm. $KClO_3$. [Näheres und Literatur unter VI, B, a) (S. 95).] Bildungswärme aus Th und O + 326.0 ± 0.5% Kal. H. VON WARTENBERG (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 869). Verbindungswärme von 1 At. O mit der äqu. Menge von Th 42.8 Kal. C. MATIGNON (*Monit. scient.* [4] **14** I, 353; *C.-B.* **1900** II, 218). — 2. Durch Glühen von Thoriumhydroxyd [s. dieses] oder von Salzen, z. B. von $Th(SO_4)_2$ [s. unter III, A, a), Darst. (1) u. (2) (S. 80 u. 81), III, B.), Darst. (5) (S. 85)], auf dem Gebläse, R. J. MEYER u. A. GUMPERZ (*Ber.* **38**, (1905) 820), von $(NH_4)_2Th(SO_4)_3$ [s. unter III, B.), Darst. (8) (S. 86)], von $Th(C_2O_4)_2$ [s. unter III, B.), Darst. (2), (3), (5) (S. 84 u. 85)], m-Nitrobenzoat [s. unter III, B.), Darst. (18) (S. 87)], Citronat oder basischem Sulfit, CH. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 763; *C.-B.* **1901** II, 1145); des Acetylacetonats. URBAIN; R. J. MEYER u. A. GUMPERZ. — 3. Man pulverisiert Thorit oder Orangit, mengt mit überschüssiger feinst verteilter Kohle, komprimiert zu kleinen Zylindern und erhitzt im elektrischen Lichtbogen im langsamen CO_2-Strom; dabei sondert SiO_2 sich teils als filzige M. von ThO_2 ab, teils wird es zu Si reduziert und verdampft. L. TROOST (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1428).

$α^2$) *Des kristallisierten Thoriumdioxyds.* — 1. Man erhitzt amorphes ThO_2 mit Borax im Porzellanofenfeuer. BAHR; NORDENSKJÖLD u. CHYDENIUS (*Öfvers. k. Svensk. Vetensk. Akad. Förh.* **1860**, Nr. 3; *Pogg.* **110**, (1860) 642). — 2. Man trägt [s. Darst. von $6K_2O,3ThO_2,4P_2O_5$] ThO_2 in geschm. Kaliumorthophosphat ein und erhitzt bis zur Verflüchtigung der H_3PO_4 und des Kaliums. TROOST u. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 237). — 3. Man schm. $ThFl_4$ mit Na_2CO_3. Durch Schmelzen von amorphem ThO_2 mit einem Gemenge von Na_2CO_3 und NaFl (in dem Verhältnis, wie es schließlich beim Erhitzen von $ThFl_4$ mit überschüssigem Na_2CO_3 erhalten wird) entsteht kein krist. Prod., selbst wenn NaFl in kleinem Überschuß vorhanden ist und 3 Stdn. auf Hellrotglut erhitzt wird. A. DUBOIN (*Compt. rend.* **146**, (1908) 490; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 356).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Rein nach $α^1$) schneeweißes zartes unschmelzbares Pulver. BERZELIUS. Durch Glühen von Thoriumhydroxyd bräunlichgrau oder graugelb. CHYDENIUS. Das aus $Th(SO_4)_2$ erhaltene ist viel weniger fein verteilt als das aus dem Acetylacetonat. MEYER u. GUMPERZ. Nach (1) unter $α^2$) kubische,

NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **150**, (1873) 219), braune Kristalle neben einem harten Kristallpulver, zunächst für quadratische Prismen mit vertieften Basisflächen und für isomorph mit Rutil und Zinnstein gehalten. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **110**, (1860) 642; **114**, (1861) 625). Nach (2) unter α^2) Cubo-Oktaeder des regulären Systems; ohne Wrkg. auf das polarisierte Licht. TROOST u. OUVRARD. Nach (3) unter α^2) durchsichtige Kristalle, ähnlich denen des $ThFl_4$. DUBOIN. Isomorph mit den Cermetalldioxyden (CeO_2 usw.) und mit SrO und CaO. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **28**, (1905) 233). — D. 9.402, BERZELIUS; 9.366, DAMOUR; 9.228, CHYDENIUS; 9.77, BAHR; 9.21, NORDENSKJÖLD; 9.188 bis 9.38, BASKERVILLE. $D.^{17}$ 10.220. L. F. NILSON. Die bedeutende Abweichung von den früheren Bestt. rührt daher, daß teils die Methode jeden Fehler durch anhaftende Luft und Feuchtigkeit ausschloß, teils das ThO_2 wirklich rein war. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, (1882) Nr. 7, 23, 33; *Ber.* **15**, 2536; *J. B.* **1882**, 352). Frühere Unterss. mit O. PETTERSSON (*Ber.* **13**, 1459; *Compt. rend.* **91**, 232; *J. B.* **1880**, 237) hatten etwas andere Werte ergeben, da ThO_2 nicht ganz rein war; $D.^{15}$ (krist.) 9.876. TROOST u. OUVRARD. $D._4^{20}$ 9.690. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 951). $D.^4$ 9.38 (aus basischem Sulfit dargestellt). BASKERVILLE. — Mol.-Gew. 264.4; Mol.-Vol. 25.87. NILSON. — Eine Asbestplatte, die mit ThO_2 überstrichen ist, wird rotglühend, wenn sie mit Kathodenstrahlen bestrahlt wird. A. A. CAMPBELL SWINTON (*Proc. Roy. Soc.* **65**, (1899) 117). — Zeigt unter der Einw. von Kathodenstrahlen sehr schwache Phosphoreszenz. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 209; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 131); wird durch ultraviolettes Licht in Phosphoreszenz versetzt. Th-haltige Mineralien zeigen keine Spur von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. CH. BASKERVILLE (*Chem. N.* **88**, (1903) 263; *C.-B.* **1904** I, 150). Weist Triboluminescenz auf. A. KARL (*Compt. rend.* **146**, 1104; *C.-B.* **1908** II, 217). — Strahlt bei gleicher Temp. in der Oxydationsflamme rosaweißes, in der Reduktionsflamme grünlichweißes Licht aus. CH. FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 433; *C.-B.* **1903** I, 122). Über optisches Verhalten im Auerstrumpf s. S. 97. Lichtausstrahlungsvermögen des in einen Eisenzylinder gepreßten Pulvers beim Brennen als Kathode in der Bogenlampe: B. MONASCH (*J. Gasbel.* **53**, (1910) 1122; *C.-B.* **1911** I, 520). — Spez. Wärme 0.0548. NILSON u. PETTERSSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 1; *Ber.* **13**, (1880) 1459); NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, (1882) Nr. 7; *Ber.* **15**, (1882) 2537). Die Mol.-Wärme stimmt überein mit der von ZrO_2, $ZrSiO_4$, CeO_2, TiO_2, SnO_2 und MnO_2. NILSON u. PETTERSSON. Entwickelt infolge der Radioaktivität Wärme [Apparatur s. im Original], eine 90 % ThO_2 enthaltende nicht im radioaktiven Gleichgewicht befindliche M., die 46 % der Radioaktivität des reinen ThO_2 besitzt, 9.60×10^{-6} cal. auf 1 g in 1 Stunde. G. B. PEGRAM und H. WEBB (*Rad.* **5**, 271; *C.-B.* **1908** II, 1851). — Diamagnetisch. L. F. NILSON u. O. PETTERSSON; K. A. ANGSTRÖM (*Ber.* **13**, (1880) 1465). Spez. Radioaktivität des reinen [vgl. Darst. (21) unter Thorium, III, B.) (S. 88)] ThO_2: 104. G. C. ASHMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, 65; *C.-B.* **1909** I, 508).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Hat ein großes Absorptionsvermögen für Gase. CROOKES. Es ist, selbst bei vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit, sehr schwierig, geglühtes ThO_2 zu völlig konstantem Gew. zu bringen. W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1904) 352). Doch absorbiert das durch Glühen aus $Th(SO_4)_2$ erhaltene beim Glühen Gase in viel geringerem Grade als das aus Thoriumacetylacetonat erhaltene. R. J. MEYER u. A. GUMPERZ. — Dissoziiert beim Erhitzen nicht. H. C. GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* **93**, 1483; *C.-B.* **1908** II, 1156). — Wird

[jetzt widerlegt, s. Darst. des Th und das Folgende] weder durch Kohle, noch durch K reduziert. BERZELIUS. Wird durch Kohle bei 1600° (im luftverdünnten Raum) zu gelblich grauem Karbid reduziert, das mit k. W. eine heftige Erwärmung gibt. Das Fortschreiten der Reduktion hängt von der Art der Mischung und von dem Grade der Zerteilung der Materialien ab. Die Reduktion ist keine Folge thermischer Dissoziation. GREENWOOD. Bor reduziert beim Erhitzen im elektrischen Ofen mit 500 bis 700 Amp. bei 100 V. und bildet Thoriumboride [s. diese]. Über 17 % B geht nicht in die Schmelze; diese ist bei niedrigem Gehalt an B bronzegelb, bei höherem rot. BINET DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **141**, 191; *C.-B.* **1905** II, 744; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 278). Si reduziert selbst bei großem Überschuß im elektrischen Ofen unvollständig. [S. im übrigen bei Thoriumsilicid.] O. HÖNIGSCHMID (*Compt. rend.* **142**, 157; *C.-B.* **1906** I, 530). — Werden Mischungen der Nitrate von Th und Ce eingedampft und geglüht, so werden etwa 7 % CeO_2 durch das ThO_2 gelöst. R. J. MEYER u. A. ANSCHÜTZ (*Ber.* **40**, 2639; *J. Gasbel.* **50**, 1090; *C.-B.* **1907** II, 285). — Geht beim Erhitzen in CCl_4, in einem Gemenge von Cl und S_2Cl_2, in CO und Cl, in $COCl_2$, mit PCl_5 in $ThCl_4$ [Näheres s. dort] über. — Ionisiert beim Erhitzen Gase; beschleunigt die Umsetzung zwischen NO und nicht sehr trocknem H, bewirkt aber keine meßbare Umsetzung in einem 10 Tage über P_2O_5 getrockneten Gemenge bei 5 Min. langem Erhitzen auf 530°. H. BRERETON BAKER (*Chem. N.* **99**, 126; *C.-B.* **1909** I, 1634). Wirkt als Kontaktsubstanz bei der B. von SO_4 aus SO_3 und O; vorherige Erhitzung (auf 1175°) und dadurch bewirkte Oberflächenveränderung infolge Sinterns hat auf die Wrkg. sehr wenig Einfluß. Der Adsorptionswert λ für 0.2822 mol. Essigsäure ist für ThO_2 (porös, nicht erhitzt) 0.22. L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 641). Alkohole werden bei 300° bis 350°, jedenfalls unter vorheriger B. eines Esters, in Ae. und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} übergeführt. Letztere Rk. überwiegt bei weitem. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **150**, 823; *C.-B.* **1910** I, 1921). [Vgl. a. die früheren Angaben, nach denen Aldehyd und H entsteht, A. MAILHE (*Chem. Ztg.* **33**, 29; *C.-B.* **1909** I, 635); Ae. gebildet wird. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **148**, 1734; *C.-B.* **1909** II, 506).] Dämpfe eines Esters geben Keton (aus der Säure) und Äthylenkohlenwasserstoff aus dem A.; nur, wenn die Rk.-Temp. nicht sehr hoch ist, wird A. gebildet. Daneben entstehen geringe Mengen zweier Aldehyde (aus dem A.- und aus dem Säure-Rest), so bei Einw. von Amylen auf Propionsäure in Ggw. von ThO_2 bei 300° Propylaldehyd und Amylaldehyd [weitere Beispiele und direkte Synthese primärer und sekundärer Amine bei Ggw. von ThO_2 im Original]. A. MAILHE (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 1173, 1182, 1201; *C.-B.* **1911** I, 10). Freie Fettsäuren geben in der Hitze leicht die entsprechenden Ketone (z. B. aus Propionsäure bei 280° bis 420° Diäthylketon). J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **148**, 927; *C.-B.* **1909** I, 1855). — Entwickelt aus schm. Alkalikarbonaten kein CO_2. HIORTDAHL (*Compt. rend.* **61**, 176; *J. B.* **1865**, 185). Gibt beim Schmelzen mit $NaHSO_4$ eine in W. vollständig lösliche Masse. T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 427). — Zieht schnell W. an. MEYER u. GUMPERZ. — Geglühtes ThO_2 ist unl. in HCl und HNO_3. BERZELIUS; CHYDENIUS. Aus Thoriumoxalat, -nitrat, -chlorid oder -hydroxyd durch allmähliches Erhitzen auf Rotglut dargestelltes ist unl. in HNO_3 und in HCl; verbindet sich aber mit diesen Säuren unter Freiwerden von Wärme. Das Rk.-Prod. ist l. in W. und wird durch Fällen mit nach und nach konzentrierterer Säure in zwei verschiedene Körper zerlegt. [Vgl. unter b) (S. 110).] G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **127**, (1898) 865). Durch Erhitzen mit H_2SO_4 bis zu der Temp., bei der die Säure verdampft, und Zusatz von W. wird eine Lsg. von $Th(SO_4)_2$ er-

halten. BERZELIUS; CHYDENIUS. Stark erhitztes ThO_2 löst sich beim Erhitzen mit einer Mischung von gleichen Teilen starker H_2SO_4 und Wasser. FRESENIUS bei SOLLMANN u. BROWN. Löst sich so nur unvollständig. SOLLMANN u. BROWN. Wird durch Glühen mit Alkalien nicht l. in HCl oder HNO_3. BERZELIUS.

Gef. nach (3) unter α[2]) 75.89% Th (ber. 75.36). DUBOIN.

b) *Thoriummetaoxyde. Kondensierte Thoriumoxyde.* — Das abweichende Verhalten des aus $Th(C_2O_4)_2$ dargestellten Thoriumoxyds gegen HCl bemerkte schon BERLIN (*Pogg.* **85**, (1852) 558). — Das Metaoxyd ist eine andere Modifikation des gewöhnlichen ThO_2. BAHR (*Ann.* **132**, (1864) 227). CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 116). H. P. STEVENS (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 47). WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 125). Hat die Formel Th_3O_5. J. LOCKE (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 347). Gehört zu den sogenannten kondensierten Oxyden. WYROUBOFF (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 90). — 1. Man glüht Thoriumoxalat im Platintiegel. BAHR. CLEVE. — 2. Kann auch durch Glühen von $Th(NO_3)_4$ erhalten werden. STEVENS. — 3. Eine einfache und ergiebige Methode besteht darin, daß man konz. $ThCl_4$-Lsg. mit NH_3 übersättigt, den Brei annähernd auf dem Wasserbade trocknet, dann über der Flamme erhitzt, um NH_4Cl zu verjagen, und schließlich, sobald sich keine Dämpfe mehr entwickeln, allmählich zur Rotglut erhitzt [nicht zu stark, vgl. unten]. Auch aus dem aus $Th(NO_3)_4$ dargestellten Hydroxyd, gewöhnlich grau durch Spuren von Verunreinigungen. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 125). — 4. Man glüht ThO_2 in reinem Wasserstoff. LOCKE. — Die Verbb. sind gut definiert und nicht Gemenge. Nur der Grad der Kondensation variiert. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 506). D.[15] 8.733. LOCKE. Sehr stark hygroskopisch. 1 g hatte nach 5 Minuten langem Stehen im Wagekasten um 2%, nach halbstündigem Stehen um 3% an Gewicht zugenommen. STEVENS. Das weniger kondensierte Oxyd löst sich beim Erhitzen mit HCl oder HNO_3 auf 120° im zugeschm. Rohr völlig unter B. des normalen Chlorids oder Nitrats. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 128). [Über die Verbb. der Metaoxyde mit HCl bzw. mit HNO_3 siehe unter: Th und Cl bzw. Th und N.] Beim Behandeln mit H_2SO_4 in nicht äußerst verd. Zustande erhält man normales Sulfat. Das Sulfat, Selenat, Fluorid, Oxalat, Chromat sind völlig unl. in W. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 505). Treibt man bei der Darst. das Glühen zu weit, so erhält man im Gemenge der Metaoxyde einen Teil von kondensiertem Oxyd, der nicht mehr fähig ist, sich mit Säuren zu vereinigen. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905)497). — Gef. nach (4) im vorgeschalteten $CaCl_2$-Rohr 2.08% H_2O (ber. für Th_3O_5 2.27). LOCKE. Diese Best. des H_2O ist deshalb illusorisch, weil der verwandte H nach dem Leiten über glühendes Cu nicht zuvörderst getrocknet wurde, WYROUBOFF u. VERNEUIL; weil das gef. H_2O leicht vermöge der Hygroskopizität des geglühten ThO_2 aufgenommen sein konnte. STEVENS.

C. *Thoriumperoxyd.* Th_2O_7. — Entsteht beim Glühen des mit H_2O_2 erhaltenen Nd. [s. weiter unten II, D.), wo auch weiteres über Peroxyde] auf dem Glühstrumpf. — Ist feuerbeständig. W. BRUNO (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1389). Prioritätsanspruch für das Ergebnis dieser Verss. bei Dr. G. P. DROSSBACH & Co. (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1427).

II. Thoriumhydroxyde. A. *Hydrade des gewöhnlichen Thoriumdioxyds.* a) $ThO_2.2H_2O$. *Bzw.* $Th(OH)_4$. *Normales Thoriumhydroxyd.* — 1. Wird aus den Salz-Lsgg. durch NH_3 oder Alkalihydroxyde als Gallerte gefällt [s. a. unter III, A, a), Darst. (1); III, A, b); III, A, c), Darst. (1), (3); III, B.), Darst. (6) (S. 80, 82, 85)]. BERZELIUS; CLEVE. Die Fällung ist quantitativ. Der Nd. hält Alkali mit großer Hartnäckigkeit zurück. Neunmaliges Waschen durch Zentrifugieren ist nötig, ehe die Fl. neutral gegen Lackmus reagiert. T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 427). [Verhinderung der Fällung s. unter VII, B.) (S. 100).] Die Gallerte setzt sich leicht ab,

backt an der Luft zu harten glasigen Stücken zusammen und trocknet in der Luftleere neben konz. H_2SO_4 zum weißen Pulver aus. BERZELIUS; CLEVE. Man trocknet bei 100°. CLEVE. Auch durch Fällung mit $NaNO_2$. [S. III, B.), Darst. (7) u. (8) (S. 86).] — 2. Man erhitzt h. $Th(NO_3)_4$-Lsg. nach Versetzen mit der etwa fünffachen Menge Hydroxylamin zum Kochen und gibt 5 bis 10 ccm NH_3 zu. Die unter lebhafter Entw. von N erfolgende weiße voluminöse Fällung ist quantitativ. P. JANNASCH u. J. SCHILLING (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, (1905) 28). — 3. Festes Thoriumsulfat wird unter Erwärmen und gutem Rühren mit NH_3 behandelt und das erhaltene schwere Pulver durch Kochen mit verd. Ammoniak, Dekantieren und Waschen von jeder Spur H_2SO_4 befreit. Auch durch möglichst starkes Erhitzen der ausgewaschenen trockenen Verb. im Platinschiffchen im Verbrennungsrohr im Luftstrom wird H_2SO_4 völlig entfernt. G. KRÜSS bei W. PALMAER (*Z. anorg. Chem.* **14**, 361; *C.-B.* **1897** II, 252). — 4. Thoriumthiosulfat und -oxalat werden durch Kochen in einer konz. KOH-Lsg. quantitativ in $Th(OH)_4$ verwandelt. F. J. METZGER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 917). — 5. Man wäscht das aus wss. Lsg. von wasserfreiem $Th(SO_4)_2$ durch unzureichende Mengen NH_3 gefällte gallertartige basische Sulfat [s. a. dieses] sehr lange. BERZELIUS. — 6. Man fällt sd. neutrale $Th(NO_3)_4$-Lsg. durch KN_3, wäscht mit W., filtriert bei Abwesenheit von CO_2 und trocknet bei 100° in einem von CO_2 freien Luftstrom. Beim Fällen entwickelt sich Geruch nach HN_3. Der weiße gelatinöse Nd. setzt sich leicht ab, wenn aus beträchtlich verd. Lsg. gefällt oder nach Zusatz des KN_3 ein schneller Luftstrom [frei von CO_2] durchgetrieben wird. [Vgl. a. S. 86.] L. M. DENNIS und F. L. KORTRIGHT (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 36). — 7. Fällt an der Anode bei der Elektrolyse von Th- (z. B. $Th(NO_3)_4$-) Lsgg. mit starkem Strom. O. ANGELUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **16** II, 196; *C.-B.* **1907** II, 1392).

Zieht CO_2 aus der Luft an, BERZELIUS, energisch. PALMAER u. KRÜSS. Verliert das H_2O bei schwachem Glühen. BERZELIUS. Unl. in W. (während mehrerer Tage), SOLLMANN u. BROWN; in Alkalihydroxyden, CLEVE; im Überschuß der Fällungsmittel. SOLLMANN u. BROWN. In feuchtem Zustande l. in Bromwasser. CLEVE. Löst sich in feuchtem Zustande leicht, nach dem Trocknen nur langsam in Säuren. CLEVE. Die Lsg. erfolgt momentan in konz. HCl, ziemlich langsam in verd. Säuren. Sie nimmt ab von HCl nach Essig-, Citronen- und Weinsäure; wird durch Erhitzen vermehrt, durch längeres Waschen und Stehenlassen herabgesetzt. Durch Kochen des aufgeschwemmten $Th(OH)_4$ oder 15 Stdn. langes Trocknen bei 100° wird die Löslichkeit nicht herabgesetzt. SOLLMANN u. BROWN. Lösungswärme von feuchtem $Th(OH)_4$ in HNO_3 (Mittel aus 3 Bestt.) 29.893 Kal. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 394). Wl. in wss. SO_2 (schwerer als die Hydroxyde des La, Di, Ce); beim Erwärmen der Lsg. fällt $Th(OH)_4$, bei Zusatz von Säuren $Th(SO_3)_2$. H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 233). Leitet man Cl durch KOH, in der $Th(OH)_4$ verteilt ist, bis zum Sauerwerden der Fl., so löst es sich teilweise, ohne gelbe Färbung. Der Rest des $Th(OH)_4$ löst sich nach dem Abgießen der Mutterlauge in W. und wird aus dieser Lsg. durch Säuren wieder gefällt. BAHR. [S. a. unter wasserhaltigem ThO_3.] Unl. in Oxalsäure, Molybdänsäure und HFl; wird durch sie in die Salze verwandelt. CHYDENIUS. L. in Ammoniumoxalat-Lsg.; in 10%ig. NaCl-Lsg., 25%ig. Natriumcitrat- oder $KNaH_4C_4O_6$-Lsg. SOLLMANN u. BROWN.

			CLEVE
ThO_2	266	88.08	88.60
$2H_2O$	36	11.92	11.40
$ThO_2,2H_2O$	302	100.00	100.00

Nach (6) CO_2-haltig. Gef. 84.95, 85.52, 85.72% ThO_2 (ber. 88.01). DENNIS u. KORTRIGHT.

b) $ThO_2.3H_2O$[?]. — Siehe unter c).

c) $ThO_2.5H_2O$. — Man fällt $ThCl_4$-Lsg. mit NH_3, filtriert, wäscht etwas, trocknet in der Kälte so weit, daß Pulverisierung (in CO_2-freier Atm.) möglich ist, und wäscht das Pulver in der Kälte. Alle Operationen müssen bei möglichst niedriger Temp. vorgenommen werden, um eine Kondensation zu vermeiden. Man trocknet (mehrere Tage bei einigen g) über KOH bis zur Gewichtskonstanz. — Verliert beim Erhitzen auf 130° 8.8% H_2O und wird zu $ThO_2.2.8H_2O$ (Verlust 15.88%, ber. 16.03), welches aber jedenfalls schon durch das lange Erhitzen mehr oder weniger kondensiert (wenn auch auf andere Weise als das Metaoxyd) ist und folglich eine gewisse Menge seines Konstitutionswassers verloren hat. — Verliert beim Erhitzen auf Weißglut 5 Mol. H_2O (gef. 23.36%, ber. 23.47). G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 503).

B. *Thoriummetahydroxyde.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung. Metathoriumsäure.* — Man fällt mit NH_3 eine wss. Thoriummetaoxychlorid-Lsg. — Flockiger leicht filtrier- und auswaschbarer Nd. Gleicht im Aussehen dem $Th(OH)_4$, ist aber nicht so basisch und absorbiert nicht CO_2 aus der Luft. Geht bei langem Stehenlassen mit W. in $Th(OH)_4$ über. L. in wenig Mineralsäure, aber nur bei sorgfältiger Vermeidung von jedem Überschuß an Säure. Die aus opalisierender Lsg. gefällte Verb. liefert mit wenig verd. H_2SO_4, HNO_3 oder HCl wiederum eine opalisierende Lsg., die aus klaren Lsgg. gefällte dagegen wieder klare Lsgg. Offenbar entstehen dabei die entsprechenden Metasulfate, -nitrate oder -chloride, die aber durch überschüssige H_2SO_4, HNO_3 oder HCl wieder gefällt werden. Wieviel Säure zur Erzielung von klaren Lsgg. nötig ist, konnte nicht festgestellt werden, nur daß ein aus Cl-reichem Metaoxychlorid dargestelltes Metahydroxyd mehr Säure zur Lsg. braucht als ein aus chlorärmerem Chlorid bereitetes Prod. Ebenso braucht die Lsg. eines Cl-reicheren Metaoxychlorids mehr Säure zur Fällung als eine Cl-ärmere Lsg. L. in Essigsäure, auch in einem Überschuß, nach längerem Schütteln und Stehenlassen. H. P. Stevens (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 50). Die Metathoriumsäure steht ihrem ganzen Verhalten nach zu $Th(OH)_4$ in demselben Verhältnis wie die Metazinnsäure zur Zinnsäure. [Über ihr Verhalten gegen HNO_3 und HCl siehe unter Th und N und Th und Cl.] G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 125). — 2. Das am wenigsten kondensierte Oxyd wurde nie in reinem Zustand erhalten [Verb. g)?]; es gibt kein stabiles Hydrat, beginnt schon bei 110° sich langsam zu polymerisieren, gibt H_2O ab und nähert sich in seiner Zus. mehr und mehr der Verb. b) [oder e)?]. Unl. in HCl oder HNO_3; bildet aber damit Verbb., indem sich eine große Wärmemenge entwickelt und sich wieder in W. lösliche Körper bilden. Wenn man die Verbb. trocken, selbst in großen Stücken, mit NH_3 behandelt, so verlieren sie ihre Säure, ohne indessen ihr Aussehen zu ändern; die M. bleibt hornartig und durchsichtig. Vollkommen l. in HCl oder HNO_3 beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120° unter B. von Chlorid oder Nitrat. G. Wyrouboff u. A. Verneuil (a. a. O., 128).

b) $6ThO_2.H_2O$[?]. — Im Original $(ThO)_{12},H_2O$. [Th zweiwertig.] — NH_3 fällt aus den Chloriden oder Nitraten des am meisten kondensierten ThO_2 ein Hydroxyd, das alle Eigenschaften des durch mäßiges Glühen erhaltenen ThO_2 zeigt. Wyrouboff u. Verneuil (a. a. O., 127).

c) $4ThO_2.H_2O$. — Fällt man die wss. Lsg. des gummiartigen Thoriumoxyds [s. unter C.) (S. 113)] mit NH_3, so erhält man ein in W. und Säuren unl. Hydroxyd, das zu halbdurchsichtigen Stücken austrocknet. Man erhitzt auf 100°. — Gef. 1.72% H_2O (ber. 1.66). Cleve.

d) $3ThO_2,H_2O$[?] *oder* Th_3O_5,H_2O[?]. — Man behandelt 5 g Th_3O_5 [s. unter I,B,b) (S. 110)] mit HCl (1 : 1), dampft zur Trockne ein, wäscht den Rückstand mit der gleichen HCl (zur Entfernung von etwa gebildetem $ThCl_4$), löst in h. W., versetzt die rötlich opaleszierende Fl. in der Hitze mit NH_3, wäscht den Nd. mit h. W., dampft auf dem Wasserbade zu geringem Vol. ein und trocknet im Vakuumexsikkator. — Rötlich. — Gef. 88.06% Th, 2.14 H_2O (ber. für Th_3O_5,H_2O 87.70, 2.27). J. LOCKE (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 347).

e) $2ThO_2,H_2O$[?]. — Auf diese Formel paßt am besten der von G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL für Verb. b) angegebene Gehalt an H_2O: Gef. 3.20% H_2O (ber. 3.50).

f) $3ThO_2,2H_2O$[?] *oder* $Th_3O_5,2H_2O$[?]. — Man verfährt wie unter d), fällt aber bei 40°. — Gef. 85.38% Th, 4.33 H_2O (ber. für $Th_3O_5,2H_2O$ 85.71, 4.43). LOCKE.

g) $8ThO_2,9H_2O$. — Man behandelt die Lsg. von $Th_{16}O_7(OH)_{16}Cl_2,2HCl$ oder einfacher den festen Körper mit einem Überschuß von NH_3 und trocknet bis zur Gew.-Konstanz über KOH. — Gef. 92.79% ThO_2, 7.21 H_2O (ber. 92.87, 7.13). G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 500). [Vgl. a. unter a).]

C. *Kolloides Thoriumoxyd und -hydroxyd.* — 1. Durch schwaches Glühen von $Th(C_2O_4)_2$ erhaltenes Thorium(meta)oxyd bleibt beim Übergießen mit konz. HNO_3 anscheinend unangegriffen, bildet aber beim Abdampfen zunächst eine dicke Grütze, dann einen glänzenden Firniß, der sich in W. leicht zu einer im durchfallenden Lichte hellbraunen, im auffallenden Lichte milchartig opaleszierenden Fl. löst und aus dieser Lsg. durch HNO_3, HCl, nicht zu viel H_2SO_4 und durch wss. K_2SO_4 wieder gefällt wird. Dabei bleibt kaum Th gelöst. BAHR. Auch beim Abdampfen mit HCl entsteht ein in W. ll. halbdurchsichtiges Gummi, dessen wss. Lsg. im durchfallenden Lichte bräunlich opaleszierend ist. Sie wird durch Erhitzen nicht gefällt, scheidet mit Säuren, mit NaCl, $BaCl_2$ und anderen Salzen Ndd. ab, die sich in reinem W. lösen. Der durch HCl erzeugte Nd. trocknet neben konz. H_2SO_4 zu amorphen porzellanartigen Stücken aus, die 0.61 bis 0.88% Cl und 85.43 bis 85.31 Th enthalten (entsprechend einem Gehalt von 95.65% ThO_2 auf 2% $ThCl_4$. KRAUT (ds. Handb. 6. Aufl., II, 1, 683)). CLEVE. Jene wss. Lsg. sieht nicht wie verd. Milch aus, sondern ist selbst in konz. Zustande klar. Das milchähnliche Aussehen rührt von etwas $Th(SO_4)_2$ her, welches $Th(C_2O_4)_2$, trotz zwei- bis dreimaligen Fällens, zurückhält. Eine bräunliche Färbung des Abdampfrückstandes tritt nur bei Ggw. von Cermetallen auf. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 125). — 2. Eine Lsg. von 50 g reinstem Thoriumnitrat in 50 ccm W. wird in einem Kühne'schen Pergamentschlauch während 5 Tagen dialysiert unter täglich dreimaligem Wechsel des Außenwassers. Beim Eindampfen hinterbleibt eine gummiartig glänzende, in W. nicht l. M. Gegen Aufkochen ist das Kolloïd beständig. W. BILTZ (*Ber.* **35**, (1902) 4436). Das Hydrosol ist elektrisch positiv; an der Kathode wird eine mit Gasblasen durchsetzte Gelmasse abgeschieden. Gibt mit negativ geladenen Hydrosolen in richtigem Verhältnis Ndd., die beide Hydrosole enthalten. W. BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 1095). Ein aus besonders gereinigtem $Th(NO_3)_4$ hergestelltes vier Jahre altes Hydrogel zeigte mit $AgNO_3$ keine Veränderung. W. BILTZ u. F. ZIMMERMANN (*Ber.* **40**, (1907) 4983). Eine sehr verd. Lsg. von $Th(SO_4)_2$ (bis zu 3 g in 1 l) setzt beim Kochen amorphe Flocken von Thoriumhydroxydhydrogel ab, das durch Absorption noch geringe Mengen H_2SO_4 festhält. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 243). —

3. Man löst 20 g gut getrocknetes Thoriumnitrat in W., fällt mit Alkali das Hydroxyd, wäscht auf dem Filter sorgfältig mit W., spült in einen Kolben, erhitzt unter gutem Umschütteln zum Sieden und fügt nun in kleinen Anteilen eine Lsg. von 10 g trocknem $Th(NO_3)_4$ in 50 ccm W. hinzu, indem man nach dem Zusatz jeder neuen Menge 5 Min. lang kocht. Die Klumpen des Nd. verschwinden allmählich beim Kochen, die Fl. nimmt ein milchiges Aussehen an, wird nach Zusatz von etwa 10.2 bis 10.4 ccm der Lsg. klar und zeigt nur noch ein schwach opaleszierendes Aussehen. ARTHUR MÜLLER (*Ber.* **39**, 2857; *C.-B.* **1906** II, 1387). Gibt man 1%ig. Lsg. dieses Hydrosols zu ½- bis 1%ig. Gerbstoff-Lsgg., so tritt ein Nd. auf, wenn der Zusatz tropfenweise und in geringer Menge erfolgt; bei schnellem Zusatz in reichlichem Überschuß (vierfaches Vol. der Gerbstoff-Lsg.) bleibt die Fl. klar. Die in vielen Fällen intensiv gelbe Fl. wird durch Gelatine-Lsg., die frei von NaCl ist, nicht gefällt. Gallussäure wird weder durch Th-Lsg. noch nach Zusatz von Th durch Gelatine gefällt. E. STIASNY (*Gerber* **33**, 109; *C.-B.* **1907** II, 489). — 4. Man fällt $Th(OH)_4$ aus verd. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ oder anderen Thoriumsalzen durch überschüssiges verd. NH_3, wäscht unter starkem Schütteln mit W., das durch langes Kochen von CO_2 befreit ist, im Glasgefäß, dekantiert, und wiederholt diese Operation drei- bis sechsmal täglich 3 bis 6 Tage lang, bis die Fl. nach dem Versetzen mit NaOH und Destillieren keine Rk. auf Neßlers Reagenz mehr gibt. Oft ist es beim Waschen nötig, die Zentrifuge zu Hilfe zu nehmen, um den fl. vom andern Teil der Lsg. zu trennen. Der Verbrauch an dest. W. steigt bei 100 g $Th(NO_3)_4$ bis auf etwa ½ hl. Milchige Fl. Sehr beständig. Durch Elektrolyte und CO_2 der Luft fällbar. So erhält man die Materie im coagulierten Zustande stets mit Spuren des zur Fällung angewandten Agens. B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 489). Man setzt zu Th-Salzen (z. B. $Th(NO_3)_4$) oder deren Gemengen, in fester Form oder in wss. Lsg., die aeq. Menge NH_3 oder Alkalihydroxyd hinzu, unter Vermeidung eines Überschusses an Alkali, wäscht aus und erwärmt, am einfachsten auf dem Wasserbad auf etwa 70°. Schön opaleszierende Lsg., die beim völligen Eindampfen eine in W. l. hornartige M. gibt. KREIDL u. HELLER (*D. R.-P.* 228203 (1909)). — 5. Man fällt 20 ccm einer sd. $Th(NO_3)_4$-Lsg (50 g Thorium nitricum puriss. (von der Firma STHAMER) in 1 l W.) durch einen geringen Überschuß von NH_3, wäscht das $Th(OH)_4$ auf dem Filter, spült in einen Kolben und ätzt mit HCl, indem man nach und nach 33.8 ccm n/20.HCl zugibt und dann jedesmal zum Kochen erhitzt. Verdampfendes W. wird annähernd ergänzt. An Stelle der HCl kann man auch Metallsalz-Lsgg. verwenden: 6 ccm einer Lsg. von 100 g Aluminium chloratum puriss. (von der Firma SCHUCHARDT) in 1 l; 2.1 ccm einer Lsg. von 100 g Ferrum sesquichloratum cryst. (von der Firma MERCK) in 1 l W.; 31.2 ccm einer 2%ig. Uranylnitrat-Lsg. [Näheres über solche kolloide Lsgg. bei Th und U, Pb, Fe, Cu, sowie bei Y.] Haltbare opaleszierende Fl. Bei Einw. eines Stromgefälles bildet sich an der Kathode ein flockiger mit Gasblasen durchsetzter Nd. Schüttelt man mit Benzin, so zeigt sich an der Trennungsfläche nach einiger Zeit ein zelliger mit Luftblasen durchsetzter Nd. Unempfindlich gegen einwertige Säuren und Lsgg. ihrer Salze, dagegen höchst empfindlich gegen mehrwertige Säuren und ihre Salz-Lsgg. Zeigt die normalen Ionenreaktionen (z. B. mit $K_4Fe(CN)_6$) nicht. Beim vorsichtigen Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt eine gummiartige M. zurück, die sich durch W. beinahe immer zu einem opaleszierenden Sol auflöst. Große Analogie mit Gummi-Lsg. ARTHUR MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 314). Solches elektrolythaltiges kolloides Thorium-

hydroxyd [weiteres bei Th und U] zers. sich durch kleine Mengen Elektrolyt oder schwache Säuren nicht; verändert sich weder durch Wärme noch durch Licht; ist reversibel, d. h. löst sich nach dem Eintrocknen wieder. B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 488; *C.-B.* **1908** I, 608). — 6. Aus der Gefrierpunktserniedrigung 0.039 bzw. 0.043 (ber. 0.038 bzw. 0.044) der kolloiden Lsg. ergibt sich durch Multiplikation mit 12.2 der osmotische Druck 0.465 bzw. 0.54 Megabaren. J. DUCLAUX (*Compt. rend.* **148**, 714; *C.-B.* **1909** I, 1635).

D. *Wasserhaltige Thoriumperoxyde.* — Konstitution der Peroxyde: PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 388; **31**, (1902) 364); G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 493).

a) *Von ThO_3.* $ThO_3,2H_2O$. *Bzw.* $Th(O_2H)(OH)_3$. — 1. Man läßt b) unter W. in einer von CO_2 freien Atm. 4 Tage stehen. Die Zus. blieb zwei weitere Tage hindurch konstant. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 388). — 2. Man sättigt [s. a. unter $Th(OH)_4$ (S. 111)] eine Lsg. von 200 ccm 2n.NaOH mit Cl (bis die Fl. grün wird, was etwa 2 Stdn. erfordert), gibt eine starke Lsg. von $Th(NO_3)_4$ (etwa 2 g) oder $Th(OH)_4$ zu, schüttelt einige Zeit tüchtig, läßt 24 Stunden unter häufigerem Umschütteln im Dunkeln stehen, saugt den Nd. ab und wäscht zuerst dreimal mit 5 bis 6%ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg. und dann mit W. Man arbeitet zweckmäßig bei Zimmer-Temp. — 3. Man elektrolysiert 8 Stdn. mit 2 bis 2.5 Amp. 60 ccm einer alkal. NaCl-Lsg. (in bezug auf NaCl 20%ig., auf NaOH 1.3%ig.), die 1 g ThO_2 als $Th(OH)_4$ enthält, unter äußerer Kühlung des Gefäßes [über Einrichtung des Apparats siehe Original, S. 365 Anm.] mit W. (dessen Temp. von 20° bis 28.5° steigt), dekantiert den Nd. zwei- bis dreimal, saugt ab und wäscht drei- bis viermal mit 10%ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg. und mit W. (Bei quantitativen Verss. wäscht man statt mit $Na_2S_2O_3$, weil es ThO_2 etwas zers., besser mit NaOH-Lsg. und W.) Der Nd. enthält H_2O_2, aber kein Cl. Die Rk. verläuft am besten nach (3). Ergebnis der einzelnen Verss.:

Stromstärke Amp.	Zeitdauer Stunden	Temp. Grad	Angew. ThO_2 g	% ThO_2 in ThO_3 übergegangen
2.2	7.5	20 bis 27	1.0000	16.3
2.2	7.5	21 bis 27	0.1931	15.6
2.2	7.5	21 bis 27	0.1626	16.1
2.5 bis 2.8	4.5	42 bis 43	0.2879	23.5
2.6 bis 2.7	6	44 bis 45	0.6300	23.3
2	7	2 bis 3	0.8596	6.9
0.6	7	22 bis 27	0.4682	12.34
0.6	7	24 bis 25	0.776	11.8

Kann nicht durch Einw. des elektrischen Stromes auf NaOH-Lsg., in der sich $Th(OH)_4$ befindet, erhalten werden; ebenfalls nicht durch Einw. von $K_2S_2O_8$ oder O_3 auf Thoriumsalze oder $Th(OH)_4$. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 364). — Bildungswärme für ThO_3 gef. —13.953 Kal. (ber. —14.626 Kal., unter der Voraussetzung, daß die Addition eines jeden O-At. von gleicher Wärmetönung begleitet ist). Das Mittel beider Werte ist —14.290 Kal. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 394). Zeigt nach 24 Tagen keine merkliche Zers. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 388). Gibt mit verd. H_2SO_4 H_2O_2, mit konz. H_2SO_4 ozonisierten Sauerstoff. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 364). — Gef. nach (1) ThO_2: akt. O = 1 : 1.07 bzw. 1 : 1.01. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 388).

Fernere Analysen von aufbewahrtem Th_2O_7, das sich in ThO_3 verwandelte bzw. verwandelt hatte, ergaben nach PISSARJEWSKY:

Nach Tagen	% aktiven O	% ThO_2	ThO_2 : O (aktiv)
2	3.67	45.54	1 : 1.33
3	5.68	72.78	1 : 1.29
4	5.16	77.2	1 : 1.11
6	4.79	78.32	1 : 1
7	4.81	78.41	1 : 1
24	4.73	80.19	1 : 0.98

b) *Von* Th_2O_7. — Besitzen komplexe Konstitution. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 492). — 1. Man behandelt $Th(OH)_4$ mit H_2O_2. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, 360; *C.-B.* **1902** II, 335). — 2. Man fällt saure Thoriumsalz-Lsgg. mit H_2O_2 bei 60°. BENZ bei W. BRUNO (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1388). Man versetzt konz. $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit 30%ig. H_2O_2. Die Geschwindigkeit der Fällung hängt von der Konz. des H_2O_2 ab. Bei gewöhnlicher Temp. entwickelt sich bei der Rk. O, bei 0° nicht, ebensowenig Zers. von H_2O_2. PISSARJEWSKY. — 3. Man behandelt ein Thoriumsalz mit NH_3 und H_2O_2 in der Kälte, LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **100**, 606; *J. B.* **1885**, 493); Thoriumsulfat mit H_2O_2 und NH_3. P. T. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 57; *J. B.* **1885**, 492). Man versetzt in Eiswasser gelöstes $Th(SO_4)_2$ mit abgekühltem NH_3 und H_2O_2, wäscht den Nd. aus und saugt ab. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 389). Auch bei überschüssigem NH_3 enthält der Nd. HNO_3, die durch Einw. des H_2O_2 auf NH_3 entstanden ist, WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, 441; *C.-B.* **1906** I, 321); ist frei von HNO_3. PISSARJEWSKY. — Bildungswärme aus $Th(OH)_4$ $+1^1/_2O$: —21.941 cal. L. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 391). Nach (2) Aussehen wie $Th(OH)_4$, BRUNO, weißer gelatinöser Nd. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 360). Viel weniger beständig als ThO_3. [Analysen über den allmählichen Verlust an akt. O siehe unter a).] Beim Erhitzen macht sich der Verlust an aktivem O schon innerhalb einer Stunde bemerkbar. Gef. nach einstündigem Trocknen bei 100° bis 105°: 80.89% ThO_2, 2.69% akt. O, woraus sich das Verhältnis ThO_2 : O (akt.) ber. = 1 : 0.55. Beim Aufbewahren unter W. in einer CO_2-freien Atm. oder auf Thon über H_2SO_4 und Natronkalk entweicht allmählich der akt. O, und es bleibt schließlich ThO_2 zurück. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 388). Neutralisationswärme (des Prod. nach (1)) +8.810 cal. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, 364; *C.-B.* **1902** II, 335). Lösungswärme von $^1/_2Th_2O_7$ in verd. HNO_3 im Mittel 17.184 cal. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 392). Entwickelt mit verd. H_2SO_4 H_2O_2, mit konz. stark ozonisierten Sauerstoff. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 360). — Gef. nach (3) ThO_2 : akt. O = 1 : 1.502; nach Best. der Lösungswärme = 1 : 1.48 bzw. 1 : 1.47 bzw. 1 : 1.44; in einem Präparat, das während der Dauer des thermochemischen Vers. in die Nähe des Kalorimeters gebracht war: 1 : 1.502. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 392). Gef. nach (3): 8.87% O in feuchtem, 7.67% in trockenem Zustande. CLEVE.

c) *Salze eines Thoriumperoxyds.* — Es liegt, der Entstehung gemäß, ein zwischen ThO_2 und Th_2O_7 stehendes Thoriumperoxyd zu Grunde. — Man behandelt nicht zu stark verd. Th-Lsg. mit O (z. B. als Anoden-Fl., am besten im Entstehungszustande, oder einzelne Salze durch Schütteln mit Luft); oder man löst einfacher in einer solchen Lsg. b) (durch Fällen mit H_2O_2 erhalten) auf und dampft die Lsg. vorsichtig ein. — Das so gewonnene Salz enthält mehr O als das normale. Die Lsg. läßt sich vorsichtig eindampfen, entwickelt jedoch beim stärkeren Erhitzen sowie auf Zusatz starker Säuren O. Auf vorsichtigen Zusatz von HNO_3 entsteht ein

in allen Säuren und in W. unl. Nd. Das beim Glühen hinterbleibende ThO_2 eignet sich seiner molekularen Beschaffenheit nach besonders für Glühkörper. P. Drossbach (*D. R.-P.* 117755 (1899)).

THORIUM UND ARGON.

Argon verbindet sich, wenn man wie bei Th und N [s. unten] verfährt, nicht mit Thorium. C. Matignon (*Compt. rend.* **131**, (1900) 839).

THORIUM UND STICKSTOFF.

I. Stickstoffthorium und H enthaltende Verbindungen. A. *Thoriumnitride.* a) *Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung.* — ThO_2 verändert sich nicht beim Glühen in NH_3. — Glüht man $ThCl_4$ für sich oder mit NH_4Cl in NH_3-Gas, so hinterbleibt ein weißes, in W. unl. Pulver, das mit KOH beim Schmelzen NH_3 entwickelt, aber viel ThO_2 enthält. Chydenius. — Durch Erhitzen von Thoriumkarbid in NH_3 auf 500° findet teilweise Umwandlung in Thoriumnitrid statt. Moissan u. Étard (*Compt. rend.* **122**, (1896) 573; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 427). — Beim Erhitzen von $Th(NH_3Cl)_4$ über Rotglut entsteht vielleicht ein Thoriumnitrid. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **151**, (1910) 389).

b) Th_3N_4. α) *Gewöhnliches. Dunklere Verbindung.* — 1. Man verfährt wie bei der Darst. von ThH_4 [S. 106], ersetzt aber H durch N und erhitzt stärker und länger, da die Absorption des N nur langsam erfolgt. C. Matignon u. M. Delépine (*Compt. rend.* **132**, (1901) 37; *Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 142). — 2. Man erhitzt im einseitig zugeschm., an der anderen Seite mit Hg-Verschluß versehenen Rohr [s. Darst. des Th (S. 90)], eventuell in N-Atm., gut getrocknetes ThO_2 in inniger Mischung mit einem kleinen Überschuß von ebenfalls sehr trocknem Mg-Pulver. Die Rk. dauert einige Minuten. C. Matignon (*Compt. rend.* **131**, (1900) 837). [Analysen fehlen.] — Kastaniengelbes, bei Rotglut unschmelzbares und undissoziiertes Pulver. Verbrennt an der Luft mit Feuererscheinung, in O mit nicht so lebhaftem Glühen wie Th. Wird von k. W. langsam, von h. dagegen schnell zu ThO_2 und NH_3 zers. Ebenso wirkt HCl unter B. von NH_4Cl. Auf 100 T. Th wurden aufgenommen 8.19 T. N (ber. 8.04); durch HCl und KOH entwickeltes NH_3 auf 1 g Nitrid: 7.04 (ber. 7.46). C. Matignon; C. Matignon u. M. Delépine.

β) *Thoriummetanitrid. Hellere Verbindung.* — Ist ein Polymeres von α). — Man erhitzt eine Mischung von 1 Mol. ThO_2 und 2 At. Mg (Pulver) mit Zusatz von 20% überschüssigem Mg in kleinen Schiffchen im einseitig geschlossenen Rohr nach Verdrängung der Luft unter gelindem Druck des N-Gasometers auf Rotglut, wobei die Rk. unter Erglühen eintritt, wäscht mit W., behandelt mit gesättigter NH_4Cl-Lsg., trennt durch ein Colliertuch die durchs Filter gehende Verb. von Verunreinigungen, fügt zur Suspension HCl und läßt 12 Stdn. stehen. — Citronengelb. Sehr beständig. Verbrennt, wenn man es trocken in einen glühenden Tiegel wirft, mit blendendem Lichte zu ThO_2. Macht aus W. H frei. Beim Glühen der feuchten Verb. tritt eine H-Flamme über der Substanz auf. Erglüht beim Erhitzen in Cl und liefert ein weißes nadliges Sublimat, wohl $ThCl_4$. Unl. in starken und schwachen Säuren. Schm. KOH liefert viel NH_3. — Gef. (nach Abzug des beigemengten ThO_2) 92.69% Th, 7.31 N (ber. 92.55, 7.45). V. Kohlschütter (*Ann.* **317**, (1901) 170). — Ist möglicherweise $Th_4O_5N_2$. Matignon u. Delépine.

B. *Thoriumazid.* — Beim Fällen von neutraler $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit N_3K [s. S. 86]. entweicht N_3H, und man erhält (CO_2 enthaltendes) $Th(OH)_4$ [s. dieses]. L. M. DENNIS u. F. L. KORTRIGHT (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 36).

C. $Th(NH)_2$. — Bei Rotglut aus $Th(NH_3Cl)_4$ [s. dieses]. CHAUVENET.

D. $Th(NH_2)_4$. — Bei 250° bis 300° aus $Th(NH_3Cl)_4$. — Zerfällt bei Rotglut in $Th(NH)_2$ und NH_3. CHAUVENET.

II. Thorium, Stickstoff und Sauerstoff. A. *Thoriumoxynitrid.* $Th_4O_5N_2$. — S. unter I, A, b, β).

B. *Thoriummetanitrate.* $6ThO_2,HNO_3$ *und* $5ThO_2,2HNO_3$ [?] *oder* $2ThO_2,HNO_3$ [?]. — Das durch allmähliches Erhitzen von $Th(OH)_4$, $Th(NO_3)_4$, $ThCl_4$ oder $Th(C_2O_4)_2$ auf Rotglut erhaltene Gemisch zweier Polymerer von ThO_2 [s. S. 110] verbindet sich mit HNO_3, ohne sich zu lösen [näheres unter Th, Cl und O], unter Wärmeentbindung zu einem in W. l. Gemisch, dessen Trennung durch allmählich konzentrierter werdende Säure gelingt. Zuerst fällt $6ThO_2,HNO_3$; dann $5ThO_2,2HNO_3$. Letzteres enthält vielleicht etwas $6ThO_2,HNO_3$, sodaß ihm vielleicht richtiger die Formel $2ThO_2,HNO_3$ zukommt. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **127**, (1898) 865; *C.-B.* **1899** I, 14, 726). [Keine Analysen.] — Aus den entsprechenden Cl-Verbb. durch Zusatz von HNO_3 zu ihren Lsgg. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 505).

C. *Thoriumnitrate.* a) *Basisch.* — Die Lsg. von $Th(NO_3)_4,12H_2O$ nimmt feuchtes $Th(OH)_4$ auf und hinterläßt dann beim Eintrocknen ein Gummi. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, Nr. 6, 13; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 116; *J. B.* **1874**, 261, 262). — Eine Verb., die wohl auf 1 At. Th zwei NO_3-Gruppen hat, erhält man, wenn man $Th(OH)_4$ in säurefreier $Th(NO_3)_4$-Lsg. löst, oder 1 Mol. $Th(OH)_4$ mit etwa 2 Mol. HNO_3 erhitzt. [Wurde nicht analysiert.] LANGLET bei G. KRÜSS u. W. PALMAER (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 366). — Identisch hiermit scheint ein mikrokristallinisches Prod. zu sein, das auf 1 At. Th 1.5 bis 2 Mol. NO_3 enthält und sich beim Versetzen einer gekochten neutralen $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit rauchender HNO_3 in der Kälte in höchst voluminösen Flocken abscheidet, die schwer von der Mutterlauge völlig zu befreien sind. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Cer u. des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 78).

b) *Normal.* $Th(NO_3)_4$. α) *Allgemeine Darstellung.* — Aus der Lsg. von $Th(OH)_4$ oder der Thoriumperhydroxyde in HNO_3. [Vgl. a. Darst. (4) unter III, A, c) (S. 82), (10) von III, B) (S. 86) und die Literatur dort.]

β) *Mit verschiedenem Wassergehalt.* β¹) *Mit nicht angegebenem.* — 1. Man löst reines $Th(OH)_4$ in reiner HNO_3 und dampft auf dem Wasserbade in Porzellanschalen so lange ab, bis ein Gehalt von 49% ThO_2 gef. wird. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 460). — 2. Reinigung: Man löst 200 g „reines" $Th(NO_3)_4$ (das etwas Ce enthält) in 13 Bechergläsern mit je 1000 ccm W., fügt zu jeder Portion 150 ccm (10 ccm für je 0.5 g ThO_2) H_2O_2 (4%ig), erhitzt auf 85°, läßt sich absetzen, wäscht sechsmal durch Dekantieren, bringt die Ndd. auf einen großen Büchner-Trichter, wäscht weiter, indem man den Nd. mit einem Spatel rührt, bringt ihn dann in eine große Kristallisierschale und fügt 250 ccm konz. HNO_3 hinzu, in der sich der Nd. beim Erhitzen glatt löst. Man verdampft zur Trockne, nimmt mit W. auf, verd., verteilt auf die 13 Bechergläser, sodaß jedes ungefähr 1 l enthält, und wiederholt die Fällung. Der Nd. wird in HNO_3 gelöst, zur Trockne verdampft und 3 Tage im Luftbad bei 115° getrocknet. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 781; *Chem. N.* **90**, (1904) 196).

β²) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Aus β⁵) beim Stehen über konz. H_2SO_4. CLEVE. — 2. Völlig frei von H_2SO_4: Man fällt 100 g des käuflichen Salzes mit

NH_3, kocht die Fl. auf freier Flamme kurz auf, saugt den Nd. auf einer Nutsche ab, wäscht wiederholt mit W., bis das Filtrat keine Rk. auf H_2SO_4 mehr gibt, löst den Rückstand in konz. HNO_3 und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. — Gef. 47.66% ThO_2. I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 290).

β[3]) *Mit 5 Mol. H_2O.* – Man kocht reines $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ mit überschüssiger konz. HNO_3, bis eine klare Lsg. entstanden ist, die beim Kochen keine roten Dämpfe mehr entweichen läßt, verdampft den größten Teil der HNO_3 bei 100° und dann bei etwa 80°, bis sich Kristalle in der noch sauren Lsg. abzusetzen beginnen, läßt bei gewöhnlicher Temp. stehen, saugt die Kristalle ab und trocknet zwischen Papier. Das Prod. ist reiner als die auf technische Art dargestellten. — Gef. 46.41 bzw. 46.36% ThO_2 (ber. 46.34). B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 984).

β[4]) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Durch Eindampfen einer wss. $Th(NO_3)_4$-Lsg. und Kristallisierenlassen in der Wärme. — Spitze tetragonale Bipyramiden {111} mit {001}; (111) : (11$\bar{1}$) = 38°. O. FUHSE (*Z. angew. Chem.* **1897**, 116; *C.-B.* **1897** I, 580). Die Kristalle werden groß bei Ggw. von $Ca(NO_3)_2$ in der Lsg. JACOBY (*Dissert.*, 77). Verliert neben H_2SO_4 kein H_2O. Ist, gut getrocknet, nur wenig hygroskopisch. — Gef. 45.5% ThO_2, 36.9 N_2O_5 (ber. 45.00, 36.70). FUHSE.

β[5]) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von $Th(OH)_4$ in überschüssiger HNO_3 neben konz. H_2SO_4. — Große gut ausgebildete platte sechsseitige Tafeln. Verliert neben H_2SO_4 schnell 8 Mol. H_2O (gef. 19.89%, ber. 20.62). Sehr zerfließlich. CLEVE. Ll. in A. Die wss. Lsg. trübt sich nicht beim Kochen. BERZELIUS. Schm. beim Erhitzen und zers. sich teilweise [s. a. unter γ)]. Es bleibt eine weiße in W. l. M. Die Lsg. hinterläßt beim Verdunsten und Wiedererhitzen ein klares Glas. Dieses zerspringt mit W. zu dünnen Tafeln und Blättern, wobei Interferenzfarben entstehen, und löst sich dann vollkommen. Diese Lsg. wird durch HNO_3 nicht gefällt. BAHR (*Pogg.* **119**, (1863) 578). — Gef. 38.23 bzw. 38.08% ThO_2, 30.87 N_2O_5 (ber. 38.12, 30.94). CLEVE.

γ) *Allgemeine Eigenschaften.* — Farblose Kristalle; weißer Abdampfrückstand [s. a. unter δ)]. Entwickelt He; und zwar 350 g $Th(NO_3)_4$ nach 7 Monaten 2×10^{-10} g He; dies stimmt mit der Berechnung gut überein; bedarf weiterer experimenteller Bestätigung. F. SODDY (*Phil. Mag.* [6] **16**, 513; *C.-B.* **1908** II, 1491). Ist durch fraktionierte Kristallisation zu zerlegen, derart, daß die letzte Mutterlauge mehr aktive Substanz enthält als die ersten Kristalle. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **66**, 409; *C.-B.* **1900** II, 365). — Geht beim Erhitzen in ThO_2 über [s. S. 87ff. und unter δ)]; bei 500° leicht vollständig. R. J. MEYER u. A. ANSCHÜTZ (*Ber.* **40**, 2639; *C.-B.* **1907** II, 285). Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus deutlich sauer, T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 427); ist weitgehend hydrolysiert [s. unter a)]. JACOBY (*Dissert.*, 78). D. und Brechungskoeffizienten von Lsgg. bei 15° nach I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 291):

g ThO_2 in 100 ccm Lsg.	0.4	1	2	3	4	5	6	8	10	12
D. $\frac{15}{15}$	1.0061	1.014	1.0327	1.0483	1.0639	1.0796	1.0962	1.1297	1.1609	1.1926
absoluter Brechungskoeffizient	1.33478	1.33582	1.33804	1.34025	1.34283	1.34489	1.34724	1.35235	1.35732	1.36188

Die saure Lsg. gibt unter dem Einfluß von Ra-Emanation vielleicht dauernd CO_2 in geringen, aber deutlich nachweisbaren Mengen. A. TH. CAMERON u. SIR W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **91**, 1606; *C.-B.* **1907** II, 1796). — Die Elektrolyse der Lsgg. gibt an der Kathode Th [s. a. S. 100], an der Anode bei starkem Strom Thx enthaltendes $Th(OH)_4$. 60- bis 70%ige Lsgg. entwickeln nach Unterbrechung des Stroms noch Monate lang N in beträchtlicher Menge. O. ANGELUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **16** II, 196; *C.-B.* **1907** II, 1392). — Über die Peptonisation von $(UO_2)(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ und $Y(OH)_3$ durch $Th(NO_3)_4$ nach B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* 5, (1907) 636; *C.-B.* **1908** I, 798) s. unter den betreffenden Abschnitten. — Mit Nitraten einwertiger Metalle erhält man verschiedene Typen von Doppelsalzen, mit denen zweiwertiger Metalle konnte, wie auch die Konz. der HNO_3 und das Basenverhältnis geändert wurden, stets nur eine Reihe von Doppelsalzen von der Formel $RTh(NO_3)_6,8H_2O$ erhalten werden. Keine Doppelsalze gaben einerseits $LiNO_3$, $TlNO_3$, $AgNO_3$, andrerseits die Nitrate des Ba, Sr, Ca, Cd, Pb, Cu; letztere wurden als Nitrate allein oder zugleich mit Thoriumnitrat wieder unverändert abgeschieden. R. JACOBY (*Dissert.*, 70, 77). — Außer den unter Th und C erwähnten Additions-Verbb. gibt $Th(NO_3)_4$ mit Antipyrin die Verb. $2Th(NO_3)_4,5C_{11}H_{12}ON_2$, wasserfrei oder mit 4 Mol. H_2O, und die Verb. $Th(NO_3)_4,4C_{11}H_{12}ON_2$. A. KOLB (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 124).

δ) *Reinheit und Prüfung darauf.* — Das Thoriumnitrat des Handels ist sehr rein; es enthält wohl kaum mehr als einige hundertstel % fremde seltene Erdmetalle (der Ce- und Y-Gruppe); manchmal als erhebliche Verunreinigungen noch Ca, Mg, Alkalimetalle und Eisen. R. J. MEYER u. A. GUMPERZ (*Ber.* **38**, (1905) 818). — Erfordernisse für die Gasglühlichtfabrikation: Farblose Kristalle, Trockenrückstand der Lsg. weiß. Eine schwach gelbliche Färbung schadet nichts, wenn sie sehr geringen Mengen organischer Substanzen ihre Entstehung verdankt. Mit H_2S darf in wss. Lsg., mit Ammoniumsulfid in Alkalikarbonat-Lsg. keine Verfärbung auftreten. Muß in einem Überschuß von Karbonaten vollkommen l. sein und weder durch NH_3 noch durch Verdünnen gefällt werden. Beim Verglühen im Tiegel oder auf dem Platinblech soll es sich stark aufblähen. Ein aus $Th(NO_3)_4$ ohne jeden Zusatz bereiteter Glühkörper soll [s. a. S. 84 u. 98] in der Flamme bei sehr geringer Leuchtkraft (2 bis 4 H.K.) eine ganz charakteristische rötliche Farbe besitzen. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 461). Vgl. a. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 482). — Proben von vielfach verschiedener Herkunft wurden mit $AgNO_3$ in der Kälte sofort gelbbraun, bzw. stark braun, etwas violett, bzw. erst nach 12 Stdn. etwas gelbbraun; in der Hitze fast sofort, bzw. langsam gelbbraun, bzw. sehr langsam braunviolett, bzw. erst nach 12 Stdn. etwas gelbbraun gefällt. Bei Zusatz von $AgNO_3$ in der Hitze mit 5 Minuten langem Kochen wurde überhaupt kein Nd. erhalten. W. BILTZ u. F. ZIMMERMANN (*Ber.* **40**, (1907) 4983).

c) *Sauer.* — Konnte nicht dargestellt werden. R. JACOBY (*Dissert.*, 78).

D. *Thoriumpernitrat.* Th_2O_7,N_2O_5. — B. s. unter Thoriumperhydroxyd (S. 116). — Unl. Vollkommen beständig bei Ggw. einer geringen Menge von freier HNO_3. Dient zur Fällung des Th und zur Trennung von den Cermetallen [s. a. S. 86]. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 492). [Analysen fehlen.]

E. *Ammoniumthoriumnitrate.* a) $NH_4Th(NO_3)_5,5H_2O$. — Krist. aus Lsgg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ auf 1 bis 2 Mol. NH_4NO_3 in W. und HNO_3, D. bis etwa 1.25. Man trocknet auf Thon und zwischen Filtrierpapier. — Seidenglänzende Blätter. Gleicht den entsprechenden K- und Na-Verbb. im Aussehen und in der Art des Entstehens vollkommen. Zerfällt im Exsikkator unter Verlust von 3 Mol. H_2O zu einem weißen Pulver. Zieht an der Luft W. an. R. JACOBY (*Dissert.*, 64).

	Berechnet	JACOBY Gefunden (1)		(2)	
NH_4	2.77	2.83	2.91		
Th	35.69	35.76	35.51	35.8	35.81
NO_3	47.7	47.0	47.8		

(1) Aus einer Lsg. von 2 Mol. NH_4NO_3 und 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ in HNO_3, D. 1.22; (2) aus einer Lsg. von 1 Mol. NH_4NO_3 und 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ in stark verd. HNO_3. JACOBY.

b) $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$. — Aus der Lsg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 1 bis 2 Mol. NH_4NO_3 in W. und HNO_3, D. über 1.25. Man trocknet auf Thon im Exikkator. — Kleine, zu Drusen vereinigte Kristalle. Im Exsikkator unverändert. JACOBY (*Dissert.*, 66).

		JACOBY			
		(1)		(2)	
NH_4	5.63	5.79		5.73	
Th	36.25	34.74		35.19	35.20
NO_3	58.12	57.1	57.6		
$(NH_4)_2Th(NO_3)_6$	100.00	97.63			

(1) aus einer Lsg. von 3 Mol. NH_4NO_3 und 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ in HNO_3, D. 1.25; (2) aus einer Lsg. von 20 Mol. (30 g) $(NH_4)NO_3$ und 1 Mol. (10 g) $Th(NO_3)_4$ in HNO_3, D. 1.31. JACOBY.

Auch bei sehr großem Überschuß von NH_4NO_3 in der Lsg. gelang es nicht, ein *saures* Doppelsalz zu erhalten. JACOBY.

THORIUM UND SCHWEFEL.

I. Thoriumsulfide. a) ThS[?]. — Die Verss. ergaben stets annähernd das Verhältnis Th : S = 1 : 1, sodaß die B. von ThS wahrscheinlicher als die von ThS_2 ist. G. KRÜSS u. C. VOLCK (*Z. anorg. Chem.* **5,** (1894) 79).

b) ThS_2. — 1. B. aus Th und S bzw. H_2S, nach BERZELIUS (*Sv. Vetensk. Akad. Handl.* **1829**, 1; *Pogg.* **16**, (1829) 385), NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **39**, Nr. 7; *Ber.* **15**, 2537; *J. B.* **1882**, 353), MOISSAN u. ÉTARD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 573), H. VON WARTENBERG (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 871), siehe S. 95. Man arbeitet im Goldschiffchen im luftleeren geschlossenen Kaliglasrohr. [Vers.-Anordnung im Original.] Das Prod. enthält noch 9.98 % ThO_2. Gef. 0.0509 g S (ber. 0.0522). WARTENBERG. Verbindungswärme von 1 At. S mit der aeq. Menge Th 21.7 Kal. C. MATIGNON (*Monit. scient.* [4] **14** I, 353; *C.-B.* **1900** II, 218). — 2. ThC_2 verbrennt im S-Dampf. MOISSAN u. ÉTARD. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von $ThCl_4$ und KCl [letzteres zur Auflockerung] im H_2S-Strom bis zur Gewichtskonstanz. G. KRÜSS u. C. VOLCK (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 75; *C.-B.* **1893** II, 747). — 4. Man erhitzt ein Gemisch von $ThCl_4$ und vorher geschm. NaCl im Porzellanschiffchen im Porzellanrohr im Röhren-Flammofen, leitet gut getrockneten H_2S darüber und nimmt nach dem Erkalten den Inhalt des Schiffchens mit W. auf. Das Prod. besteht zum größten Teile aus glimmerähnlichen braunen Blättchen, neben ganz kleinen gelben Krystallen (ThOS) und einer amorphen M. Durch wiederholtes Sieben kann man die letzteren Bestandteile entfernen. A. DUBOIN (*Compt. rend.* **146**, (1908) 815; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 357). — 5. Man erhitzt $ThCl_4$, das durch Infusorienerde, Asbest oder (wenn man reines Sulfid haben will) durch leicht zu entfernendes NaCl oder KCl aufgelockert gehalten wird, in trockenem luftfreien reinen H_2S (Mischung mit indifferenten Gasen, wie N oder CO, ist unschädlich) so hoch, daß die Temp. sich unterhalb der Sublimationstemp. des $ThCl_4$, aber möglichst in ihrer Nähe hält. KUNHEIM & Co. (*D. R.-P.* 201894 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1140). — 6. Man erhitzt Thorium[meta]oxyd (durch Glühen von $Th(C_2O_4)_2$ erhalten) in H, der mit CS_2-Dampf gesättigt ist, zur heftigen Weißglut. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1861) 43; *J. B.* **1863**, 194). So entsteht jedenfalls kein ThS_2, dagegen wohl ThOS [s. dort]. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 55); ein C enthaltendes Prod. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.*

187546 (1906); *C.-B.* **1907** II. 1286). — 7. Man leitet über erhitztes ThO_2 einen Strom von CS_2 ohne Beimengung von freiem H. Um möglichst reines ThS_2 zu erhalten, mengt man vorteilhaft dem CS_2 noch H_2S bei. SIEMENS & HALSKE.

Nach (1) gelbes Pulver, das beim Zusammendrücken nichtmetallischen Glanz annimmt. BERZELIUS; (unrein) schön gelbbraun, WARTENBERG; schwarz. NILSON. Nach (2) schwarz. MOISSAN u. ÉTARD. Nach (3) hellgelb. KRÜSS u. VOLCK. Nach (4) tiefbraune glimmerähnliche durchsichtige Blättchen; gut ausgebildete Kristalle selten. DUBOIN. Nach (6) schwarz; wird beim Zerdrücken grau und metallglänzend. CHYDENIUS. Die schwarze Farbe rührt von Beimengung von C her. KRÜSS u. VOLCK. — D. etwa 6.7. DUBOIN; 6.8, WARTENBERG; 8.29. CHYDENIUS. — Wirkt nur schwach auf polarisiertes Licht. DUBOIN. — Entzündet sich beim leichten Erhitzen im Porzellantiegel und verbrennt mit blauer Flamme unter Zurücklassung eines Skeletts von der Form des ursprünglichen Körpers. A. DUBOIN. Läßt in einem beiderseitig offenen Glasrohre ohne lebhaftes Verbrennen S abdestillieren, während ThO_2 zurückbleibt. BERZELIUS. Wird durch heftiges Glühen in H nicht verändert. Verbrennt an der Luft und hinterläßt ThO_2. Erhitzen in HCl bildet $ThCl_4$. Schmelzen mit KOH: ThO_2 und K_2S. CHYDENIUS. — Beständig gegen W. und Alkalien, auch beim Kochen. WARTENBERG. Verd. H_2SO_4 entwickelt nur anfangs etwas H_2S, ohne selbst in der Wärme zu lösen; auch HCl und HNO_3 greifen wenig an; h. Königswasser löst völlig zu Thoriumsulfat. BERZELIUS. HCl und HNO_3 greifen nicht an, ein Gemisch oxydiert leicht. CHYDENIUS. L. zum Teil in verd. h. Säuren unter Abscheidung von Schwefel. WARTENBERG. — Nach (5) und (7) besonders zur Darst. von Th geeignet [vgl. S. 91]. KUNHEIM u. Co.; SIEMENS u. HALSKE.

	Berechnet von DUBOIN	nach	DUBOIN (4)		CHYDENIUS (6)	
Th	78.414	78.57	78.68	78.45	78.44	79.09
S	21.595		20.88	21.48		
ThS_2	100.000		99.56	99.93		

Enthält nach (3) im Mittel 84.6 % Th, 9.6 % S, woraus sich das Atomverhältnis 1 : 0.82 berechnet. KRÜSS u. VOLCK. [S. a. unter a).]

II. Thorium, Schwefel und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Thoriumoxysulfide.* a) ThOS. — 1. Man läßt CS_2 bei Rotglut auf ThO_2 einwirken. — 2. Man dunstet die Lsg. von $Th(OH)_4$ in HCl mit Überschuß von (α)NH_4Cl oder (β)KCl ein, bringt die Rückstände im Schiffchen in schwer schmelzbare Röhren, leitet H_2S (den man vorher zur möglichsten Entfernung von O durch saure Chromochlorid-Lsg. leitet und durch P_2O_5 trocknet) zunächst 12 Stunden in der Kälte darüber, dann bei ganz schwacher Hitze, um jede Spur von W. zu entfernen, und schließlich etwa 7 Stdn. bei voller Rotglut (wobei NH_4Cl (nach (α)) in großen Mengen entweicht) bis zur Gewichtskonstanz der Schiffchen. Spuren von Cl bleiben nach (α) auch so noch haften. Bei (β) ist noch Reinigung mit W., A. und CS_2 notwendig. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 52). — 3. Man dampft HCl-saure $ThCl_4$-Lsg. bei Ggw. von HCl zur Trockne ein, bringt den Rückstand in verschiedenen Schiffchen in ein Rohr, leitet über Nacht luftfreien H_2S hindurch, erwärmt ganz schwach im gleichen Strom (wobei starkes Aufblähen der M. erfolgt) und setzt diese Behandlung 9 Stdn. hindurch fort (bis kein Cl im austretenden Gas mehr nachweisbar ist). G. KRÜSS (a. a. O., 56). — 4. $Th(SO_4)_2$, das bei 380° bis 400° in einem trockenen Luftstrom von jeder Spur W. vollständig befreit ist, wird in einem lebhaften Strome von völlig trockenem

H_2S auf mäßige Rotglut erhitzt. Nach etwa 2 Stunden läßt man im H_2S-Strom vollständig erkalten, da an der Luft leicht Entzündung eintritt. O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 74). — 5. Man isoliert die bei Darst. (4) von ThS_2 erhaltenen gelben Krystalle, indem man die gesiebten Anteile mit HNO_3 bei 40° behandelt, wobei das braune Prod. sehr rasch gelöst wird. Das Zurückbleibende wird mit HNO_3 (40°) leicht erwärmt, um die letzten Verunreinigungen zu lösen. Je nachdem man die Säure kürzer oder länger einwirken läßt, erhält man grünliches oder mehr gelbliches Produkt. Der am Porzellanschiffchen haftende Rückstand wird in derselben Weise behandelt. A. DUBOIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 359). — [S. a. Darst. (6) unter I, b) (S. 121)].

Nach (1) schwarz, nach (2, α) hellbraun, nach (2, β) braun, nach (3) hellbraune schwammige M., die beim Anstoß zu einem kristallinischen Pulver zerfällt. KRÜSS. Nach (4) gelblich braunes Pulver. HAUSER. Nach (5) gelbe oder grünliche pyritähnlich aussehende Kristalle, abgeplattet nach der Basis, oder orangegelber Beschlag. DUBOIN. — Ist (nach (1) bis (3)) nicht als Gemenge von ThO_2 und ThS_2 aufzufassen, sondern als Oxysulfid, das vielleicht (nach (1) durch abgeschiedenen C schwarz gefärbt) geringe Mengen ThS_2 beigemengt enthält. KRÜSS. — D. 6.44, HAUSER; D.⁰ 8.42. DUBOIN. — Entzündet sich spontan (schwerer als ZrOS) an der Luft, wenn es nach dem Erkalten zu schnell aus dem Rohr genommen wird. HAUSER. — Das Gewicht nimmt beim Glühen in O unter B. von ThO_2 ab. (Gef. auf 2.4150 g 2.2585 g ThO_2, ber. 2.2411.) — L. in HNO_3 und Königswasser (nach (2, α) äußerst schwer selbst in konz.). KRÜSS.

	Berechnet nach	KRÜSS Gefunden (1)					(2, α)				
Th	82.9	84.5	86.2	86.9	84.3	83.9	82.0	82.8	81.3	82.3	82.3
S	11.4	8.7	10.8	9.6	9.7	10.6		10.3		12.6	13.3

	Berechnet nach	KRÜSS Gefunden (2, β)					(3)					
Th	82.9	82.37	82.18	83.66	84.42	85.14	84.0	83.1			82.8	83.0
S	11.4	13.49	12.46	12.72	8.88	8.84	10.3	9.3	9.8	11.1	10.3	9.9

	Berechnet von HAUSER	Berechnet von DUBOIN	HAUSER Gefunden nach (4)		DUBOIN Gefunden nach (5) Grünlich	Gelb	Beschlag
Th	82.95	82.887	83.64	82.90	83.42	82.93	82.87
S	11.33	11.408	10.76	11.29		11.30	11.37

b) $2ThO_2,ThS_2$ [?]. — Man glüht aus $Th(OH)_4$ dargestelltes ThO_2 schwach [vgl. Darst. (6) von ThS_2] in H, der mit CS_2 gesättigt ist. — Gef. 84.22 bzw. 84.66% Th (ber. 84.58). CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1861) 43). — Die Verb. entsteht nicht; es bilden sich C enthaltende Gemenge von ThS_2 und COS mit unverändertem ThO_2. G. KRÜSS u. C. VOLCK.

B. *Thoriumsulfite.* a) *Basisch.* α) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — S. a. S. 83 und S. 161. — 1. Man löst 10 g gereinigtes $Th(OH)_4$ [siehe S. 86] in HCl, bringt auf 300 ccm, neutralisiert genau mit verd. NH_3 (bis die geringsten Spuren von Nd. nach heftigem Rühren fünf Minuten in der k. Lsg. bestehen bleiben), filtriert, sättigt mit frisch dargestelltem und gewaschenem SO_2 [s. a. unter β)], läßt einige Zeit stehen und filtriert kalt. Aus dem Filtrat erhält man beim Kochen neue, nicht so reichliche Ndd. — Flockig. L. in k. wss. SO_2. CH. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 763). — 2. Fällt aus verd. Th-Lsgg. durch $(NH_4)_2SO_3$ quantitativ. Bei sehr starker Konz. lösen sich geringe Mengen des Nd. H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 231).

β) $Th_2(OH)_2(SO_3)_3,37H_2O$. — Fällt aus konz. Lsgg. von $Th(NO_3)_4$ durch SO_2 als starker weißer Niederschlag. GROSSMANN.

	Berechnet	Grossmann Gefunden		
Th	33.09	33.49	32.15	32.33
S	6.85	7.27		

b) *Normal.* $Th(SO_3)_2,H_2O$. — $Th(OH)_4$ löst sich, wenn auch schwer, in wss. SO_2. Man erwärmt die Lsg. und trocknet den Nd. bei 100°. CLEVE (18). Sollte so nicht $Th(SO_4)_2$ entstehen? ÉTARD bei H. MOISSAN u. M. GUICHARD (*Traité chim. minér., Paris* **1904**. III, 878). — Weißes amorphes Pulver. — Gef. 64.48% ThO_2, 31.17 SO_2 (ber. 64.56, 31.07). CLEVE. — Durch Lösen von $Th(OH)_4$ in Bisulfit-Lsgg. werden keine Doppelverbb. erhalten. GROSSMANN.

c) *Sauer*[?]. — Lsgg. von Thoriumsulfit werden durch Alkalibisulfite gefällt. Die Ndd. sind im Überschuß des Fällungsmittels nur wenig löslich. GROSSMANN.

C. *Thoriumsulfate.* a) *Basisch.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — 1. Ein basisches Thoriumsulfat wird aus der wss. Lsg. von wasserfreiem $Th(SO_4)_2$ durch unzureichende Mengen NH_3 gefällt. Der gallertartige durchscheinende Nd. enthält nach kurzem Auswaschen auf 100 T. ThO_2 23.4 T. SO_3, nach längerem Waschen 17.2, verwandelt sich also allmählich in $Th(OH)_4$. BERZELIUS. — 2. Eine verd. ($^1/_2$ ‰ige) neutrale Lsg. von $Th(SO_4)_2$ trübt sich beim Erwärmen allmählich und läßt bei 100° Flocken eines basischen Salzes fallen, die sich isolieren lassen. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1860). [Analysen fehlen]. Diese amorphen Flocken, die sich aus sehr verd. Lsg. (bis zu 3 g $Th(SO_4)_2$ in 1 l) beim Kochen absetzen, bestehen aus Thoriumhydroxydhydrogel, das durch Adsorption geringe Mengen H_2SO_4 festhält. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **60**. (1908) 243). — 3. $Th(SO_4)_2$ beginnt sich durch W. gegen 100° unter B. von basischem Sulfat zu zers. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 203).

β) ThO_2,SO_3,xH_2O. *Bzw.* $ThOSO_4,xH_2O$ β¹) *Allgemeines.* — Über 800° teilweise zersetztes $Th(SO_4)_2$ von der Zus. $ThOSO_4$ hat nach L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Ber.* **41**, (1908) 703) folgende Tensionen von SO_3 im Gleichgewicht mit SO_2 und O:

t°	523	623	689	725	745	775	800
mm Hg	14	20	65	123	172	282	425,

die also mit denen des $Th(SO_4)_2$ identisch sind, sodaß bis 800° ein basisches Sulfat nicht existiert. — Die Verb. mit 1 Mol. H_2O ist zwischen 125° und 180° beständig. In der Umgebung von 100° wird die Verb. mit 2 Mol. H_2O erhalten. O. HAUSER (*Ber.* **43**, (1910) 2777).

β²) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Bildet sich aus $Th(SO_4)_2,4^1/_2H_2O$ [Näheres s. dort] bei Ggw. von W. über 50°. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 125). — 2. Man erhitzt Lsgg. von 1 T. $Th(SO_4)_2$ in etwa 140 T. W. 4 bis 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 160° bis 180°, läßt erkalten, wäscht mit k. W. aus und trocknet über $CaCl_2$. — Schwach doppelbrechende Nädelchen, häufig zu undurchsichtigen weißen Krusten vereinigt. Völlig unl. in W. und verd. Säuren. HAUSER u. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 244).

		Hauser u. Wirth		
ThO_2	72.95	72.47	73.00	73.0
SO_3	22.08	21.80	21.40	21.8
H_2O	4.97			5.2
ThO_2,SO_3,H_2O	100.00			100.0

β³) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. und 2. Man verfährt wie bei der Darst. von β²), hält aber (1) eine Temp. von etwa 100° ein oder (2) schüttelt 30 Stdn. bei 100° im Ölbad, filtriert, wäscht einige Male mit k. W., dann mit A. und Ae. aus und trocknet an der Luft. HAUSER. — 3. Bildet sich nach

einiger Zeit aus β⁴). — Gut kristallisiert. L. in W. (0.023% bei 100°). BARRE (*Compt. rend.* **151**, (1910) 72).

		nach HAUSER (1)	HAUSER (2)	BARRE (3)
ThO_2	69.51	69.60	69.80	69.4
SO_3	21.02	22.80	21.21	21.0
H_2O	9.46	7.50		9.7
$ThO_2,SO_3,2H_2O$	99.99	99.90		100.1

β[4]) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Aus den Lsgg. der Komponenten bei 55° nach völliger Zers. des normalen Sulfats. Schwer völlig rein erhaltbar. — Wollig. Unstabiles Hydrat [vgl. β³)]. — Gef. 65.7% ThO_2, 20.8 SO_3, 13.6 H_2O (ber. 66.37, 20.07, 13.55). BARRE (a. a. O., 71).

γ) $4ThO_2,7SO_3,8H_2O$[?]. *Bzw.* $[ThOSO_4,2H_2O],3[Th(SO_4)_2,2H_2O]$[?]. — [Im Original ist die Formel irrtümlicherweise als $3[Th(SO_4)_2,2H_2O + Th(SO_4)O,2H_2O]$ angegeben.] — 1. Mischt man $Th(SO_4)_2,9H_2O$ mit dem 10- bis 15-fachen Gewicht W., so wandelt es sich gegen 60° in eine flockige Masse um, die durch eine 24 Stdn. aufrecht erhaltene Temp. von 100° zu einem pulvrigen Nd. wird, der sich nicht mehr wie zuvor in der Kälte auflöst, und selbst in Säuren sehr langsam. — Gef. (Mittel) 60% ThO_2, 30.80 SO_3, 9.16 H_2O (ber. 60.18, 31.68, 8.20). DEMARÇAY. — 2. Lsgg. von 1 g wasserfreiem $Th(SO_4)_2$ in 120 bis 150 ccm W. geben beim 2- bis 3-stündigen Erhitzen im Einschmelzrohr auf 105° bis 115° nach dem Erkalten auf 80°, Öffnen der Röhren, Filtrieren und Auswaschen mit k. W. einheitlich aussehende Prodd., die aber nur Gemenge, offenbar von $ThOSO_4.H_2O$ mit $Th(SO_4)_2,4H_2O$, sind. Die Prodd. sind zum Teil l. in k. W. In lufttrocknem Material wurden gef.:

% ThO_2	61.9	63.7	63.8	68.7	69.6
% SO_3*)	28.1	24.8	24.5	23.2	22.8
% H_2O	10.0	11.5	11.8	8.2	7.5

O. HAUSER u. F. WIRTH (a. a. O., 243). *) Im Original steht irrtümlicherweise SO_4.

b) *Thoriummetaoxydverbindungen.* — [In den folgenden Formeln geben WYROUBOFF u. VERNEUIL die doppelte Anzahl von At. Th an, da sie [vgl. S. 92 u. 93] Th als zweiwertig betrachten.]

α) *Allgemeines.* — Man fällt die Lsg. von kondensiertem Thoriumchlorid oder -Nitrat mit äußerst verd. H_2SO_4 oder noch besser mit neutralem Sulfat, z. B. $(NH_4)_2SO_4$. So erhält man ein Prod., in dem SO_3 4Cl oder $2N_2O_5$ ersetzt hat. Die Verb. ist unbeständig in Ggw. von W. Wenn nach fortgesetzten Waschungen die Fl. keine H_2SO_4 mehr enthält, hinterbleibt eine Menge SO_3, die 2Cl oder $1N_2O_5$ entspricht. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 505).

β) $24ThO_2,SO_3,12H_2O$. *Bzw.* $24ThO_2,H_2SO_4,11H_2O$. — Darst. entsprechend der Cl-Verb. Man wäscht den Nd. so lange aus, bis man mit $BaCl_2$ keine Fällung mehr erhält. — Verliert bei 120° 6 Mol. H_2O (gef. 1.50%, ber. 1.62). — Diese Verb. stellt das neutrale Sulfat des am meisten kondensierten Oxyds [S. 112] dar; die sauren Sulfate können wegen ihrer Zersetzlichkeit durch W. nicht rein erhalten werden. — Gef. 95.33% ThO_2, 1.30 SO_3 (ber. 95.54, 1.20). G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 126).

γ) $Th_8(OH)_{16}SO_4$. — Man wäscht δ) bis zum Verschwinden der Rk. auf H_2SO_4 und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. — Gef. $ThO_2 : SO_3 : H_2O$ = 100 : 4.05 : 7.10 (ber. 100 : 3.78 : 6.81). G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 506).

δ) $Th_8O_7(OH)_{16},H_2SO_4$. — Man behandelt $Th_8O_7(OH)_{16}Cl_2,2HCl$ mit einem geringen Überschuß von $(NH_4)_2SO_4$, wäscht schnell, trocknet auf Thon

und dann bis zur Gewichtskonstanz über KOH. — Gef. $ThO_2 : SO_3 : H_2O = 100 : 7.40 : 7.51$ (ber. 100 : 7.57 : 7.67). WYROUBOFF u. VERNEUIL (a. a. O., 505).

c) *Normal.* $Th(SO_4)_2$. c[1]) *Wasserfrei.* — 1. Man digeriert geglühtes und fein zerriebenes ThO_2 mit einem Gemisch von 2 T. konz. H_2SO_4 und 1 T. W. mehrere Stdn. bis zum Verdampfen des W. und verjagt die überschüssige H_2SO_4 durch gelindes Erhitzen. BERZELIUS. [S. a. unter III, A, a) auf S. 80 und 81.] So erhält man ein mit der Glüh-Temp. schwankendes Gleichgewicht zwischen normalem, basischem und saurem Salz. KRÜSS u. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, 1665; *J. B.* **1887**, 55); R. J. MEYER u. A. GUMPERZ (*Ber.* **38**, 817; *C.-B.* **1905** I, 855). — 2. Man erhitzt wasserhaltiges $Th(SO_4)_2$, in einer Platinschale, L. F. NILSON (*Compt. rend.* **95**, 729; *Ber.* **15**, 2521; *J. B.* **1882**, 353), nicht bis zur Rotglut, CLEVE (15), auf 400°, G. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 124); $Th(SO_4)_2,8$ oder $9H_2O$ auf 400°. KRÜSS u. NILSON; MEYER u. GUMPERZ. — 3. Darst. aus Thorit oder Orangit s. S. 80 u. 81.

Weißes erdiges Pulver. BERZELIUS, CLEVE. Anscheinend amorph, doch u. Mk. deutlich kristallinisch. WYROUBOFF. — D.[17] 4.2252. KRÜSS u. NILSON. Spez. Wärme 0.0972, Mol.-Wärme 41.21. L. F. NILSON u. O. PETTERSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, Nr. 1; *Compt. rend.* **91**, 232; *Ber.* **13**, 1459; *J. B.* **1880**, 237). — Tension von SO_3, das mit SO_2 und O im Gleichgewicht ist ($Th(SO_4)_2$ aus reinem $Th(NO_3)_4$):

t°	575	610	660	698	720	755	785
mm Hg	16	32	44	80	144	198	344

Die beiden Mol. SO_3 haben die gleiche Tension (ein basisches Sulfat existiert bei der Versuchstemp. nicht). Reaktionswärme für die Abspaltung von 1 Mol. $SO_3 = 21$. L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Ber.* **41**, (1908) 703). Verliert in heller Rotglut SO_3 völlig. CLEVE. — Verpufft beim Erhitzen mit überschüssigem K zu einem Gemenge von Kaliumsulfid und ThO_2. BERZELIUS. – Ll. [unter Zischen, CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 52)] in k. W., wenn es sogleich mit größeren Mengen W. zusammengebracht wird, langsam, wenn man es mit so wenig W. übergießt, daß Erhitzung eintritt. BERZELIUS. Zll. in k. W., wenn es unter Umrühren in kleinen Mengen eingetragen wird. CLEVE. Es gelingt bisweilen, wenn man $Th(SO_4)_2$ in einzelnen Portionen in W. von 0° (mit Eis umgeben) unter Vermeidung von Temp.-Steigerung bringt, wofern die Wassermenge mindestens die zehnfache ist, wenn auch in beträchtlicher Zeit (zuerst entsteht stets eine Trübung), alles zu lösen. Bisweilen aber setzt sich ein Hydrat ab, und das wasserfreie Salz in dieses sehr allmählich um. Bei Verss., eine gesättigte Lsg. von c[1]) zu erhalten, tritt die Ausscheidung des Hydrats aus der Lsg. fast stets innerhalb einer Stunde auf. Meist schieden sich bei 0° Kristalle des Enneahydrats aus (einige Male mit Oktohydrat), wenn auch sehr langsam. Der Gehalt der Lsg. steigt, solange c[1]) in Lsg. geht. Erscheint das Hydrat, so nimmt der Gehalt wieder ab. [Zahlenbeispiele im Original.] Die Ausscheidung des Hydrats bei 0° dauert mehrere Tage. Bei höheren Tempp. ist das Verhalten im allgemeinen ganz wie bei 0° [Zahlen im Original], doch ist die Zeit bis zum Anfang der Ausscheidung des Hydrats stets kürzer als bei 0° (bei 15° weniger als eine halbe Stunde, bei 25° wenige Minuten, bei 30° fast sofort nach dem Eintragen des Salzes), ebenso die Zeit zur Vollendung der Ausscheidung. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 205). Die Lösungswärme ist positiv. CLEVE; ROOZEBOOM (a. a. O., 207). Bei 0° erfordert 1 T. $Th(SO_4)_2$ etwa 20.6 T. Wasser, CLEVE; 20 T. W., doch ist hierbei ein Teil des Hydrats noch nicht gelöst. NILSON (*Ber.* **15**, (1882) 2524). Die Löslichkeit bei 0° wird ungefähr einem

Gehalt von ±25 T. Salz auf 100 T. W. entsprechen, ROOZEBOOM (a. a. O., 207); etwa 20%. WYROUBOFF. Die Löslichkeitskurve für c[1]) schneidet weder die für das Tetrahydrat, noch die für das Enneahydrat. c[1]) ist bei allen Tempp. in bezug auf das Enneahydrat labil, wo das letztere stabil ist. Neben der Lsg. ist c[1]) niemals stabil. ROOZEBOOM (a. a. O., 207). — Daß c[1]) als solche nicht krist., sondern sich immer als Hydrat ausscheidet, erklären G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **128**, (1898) 1573; *C.-B.* **1899** II, 333) mit einer, beim Entwässern der Salze vor sich gehenden Spaltung der komplexen Mol. in die einfachen in wasserfreiem Zustand beständigen Mol., die sich wieder in die komplexen und als Hydrate existierenden Salze verwandeln können. — Die Löslichkeit [von c[1]) oder eines Hydrats c[2])?] in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. steigt beträchtlich mit der Konz. des letzteren [näheres S. 134], die in K_2SO_4-Lsg. bei 16° zunächst beträchtlich mit der Konz., um dann bis Null abzunehmen. [Näheres unter Th und K.] Ähnlich verhält sich Na_2SO_4, doch tritt gänzliche Unlöslichkeit nicht ein. [Näheres unter Th und Na.] BARRE (*Compt. rend.* **150**, (1910) 1599). Löslicher in Ammoniumacetat-Lsg. als in W. Eine k. gesättigte mit 2 Vol. W. versetzte Lsg. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ löst sofort. G. URBAIN (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 347; *C.-B.* **1896** I, 887).

			BERZELIUS	DELAFONTAINE
ThO_2	266	62.42	62.77	62.22
$2SO_3$	160.15	37.58	37.23	37.78
$ThO_2,2SO_3$	426.15	100.00	100.00	100.00

Gef. 62.44, 62.48, 62.43, 62.47, 62.36, 62.37% ThO_2. CLEVE.

c[2]) *Wasserhaltig.* α) *Allgemeines.* — S. a. unter c[1]). — Die aus der wss. Lsg. von c[1]) anschießenden Kristalle enthalten 9 Mol. H_2O, wenn sie bei 10° bis 15°, BERZELIUS, 0° bis 43°, ROOZEBOOM, bis 47°, DAWSON u. WILLIAMS (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 211; *C.-B.* **1900** I, 86) [s. a. unter ϑ)], entstanden sind. Erhitzt man die k. bereitete wss. Lsg. zum Kochen, so scheidet sie fast das gesamte $Th(SO_4)_2$ als voluminöse milchweiße M. ab, die mindestens 2 Mol. H_2O, in der Regel jedoch 3 oder 4 Mol. enthält. Die durch Ausscheidung dieser Salze getrübte Lsg. klärt sich wieder beim Erkalten. BERZELIUS. Über 43°, ROOZEBOOM, 47°, DAWSON u. WILLIAMS, krist. $Th(SO_4)_2,4H_2O$. Dieses geht bei etwa 100° in $Th(SO_4)_2,2H_2O$ über; die Grenze läßt sich nicht genau bestimmen, da bei dieser Temp. die Zers. durch das W. anfängt, sodaß das ausgeschiedene neue Hydrat stets etwas basisch ist. ROOZEBOOM (a. a. O., 203). Enthält die wss. Lsg. freie H_2SO_4, so bleibt diese bei freiwilligem Auskristallisieren des Salzes fast rein in der Mutterlauge; enthält sie Sulfate, die mit $Th(SO_4)_2$ Doppelsalze bilden, so trübt sich die Lsg. beim Erhitzen fast gar nicht. Alkohol fällt aus der wss. Lsg. in der Kälte das Enneahydrat, in der Hitze Tetrahydrat. BERZELIUS. Durch Entwässerung über konz. H_2SO_4 sind die Salze mit 9 [vgl. bei diesem], 8, 6, 4 und 2 Mol. H_2O zu erhalten. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 112).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Wird durch heftiges Kochen einer etwas verd. wss. Lsg. abgeschieden. Man läßt bei 25° neben konz. H_2SO_4 stehen. CHYDENIUS. — 2. Man erhitzt ein anderes Hydrat auf 100°, WYROUBOFF, das Tetra- oder Enneahydrat auf etwa 110°. ROOZEBOOM (a. a. O., 210). — Verhalten gegen W. wie bei c[1]); leichter l. als c[1]), da es sich vor der Lsg. schneller hydratisiert als c[1]). WYROUBOFF. L. in W. bei niedriger Temp. vollständig, jedoch langsam; die Lsg. scheidet nach einiger Zeit das Hydrat mit 9 bzw. mit 4 Mol. H_2O ab (unter bzw. über 43°). Eine gesättigte Lsg. läßt sich nicht darstellen [Zahlen im Original]; ihr Gehalt müßte jedenfalls mit steigender Temp. abnehmen. ROOZEBOOM. — Gef. 57.66% ThO_2, 7.88 H_2O (ber. 57.58, 7.79). CHYDENIUS.

γ) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Die Existenz ist zweifelhaft. ROOZEBOOM. — Entsteht [s. a. unter ϑ)] beim Kochen von $Th(SO_4)_2$-Lsg., besonders leicht, wenn die Lsg. schwach sauer ist, und wenn das Kochen in einem Kolben vorgenommen wird. Heiß auszuwaschen und neben H_2SO_4 zu trocknen [s. a. unter δ)]. CHYDENIUS. Wurde nur einmal erhalten. CLEVE (16). — Flockig-wolliger, aus sehr feinen Kristallen bestehender Nd. CHYDENIUS. Verliert bei 100° 1/3 seines H_2O. L. in etwa 30 T. sd. W. Wird durch W. bei gewöhnlicher Temp. in η) oder ϑ) übergeführt. CLEVE.

			CHYDENIUS	CLEVE
ThO_2	266	55.42	55.00	55.51
$2SO_3$	160	33.33	32.68	
$3H_2O$	54	11.25	11.53	
$ThO_2,2SO_3,3H_2O$	480	100.00	99.26	

δ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Wird aus einer in der Wärme abgedampften neutralen oder sauren Lsg., selbst wenn die Temp. nicht über 25° steigt, BERZELIUS (*Lehrbuch*, 5. Aufl., **3**, 515), durch Verdampfen bei 25°, CHYDENIUS [vgl. aber η)], über 43°, ROOZEBOOM, über 47°, DAWSON u. WILLIAMS [vgl. a. unter α)] abgeschieden. Man wäscht mit sd. W. aus. BERZELIUS. — 2. Man fällt durch Kochen und trocknet neben konz. H_2SO_4. BERLIN (*Pogg.* **85**, (1852) 557). [S. a. unter γ).] — Sehr voluminöse leichte milchweiße M. aus mkr. weichen biegsamen Nadeln. BERZELIUS. Isomorph mit $U(SO_4)_2,4H_2O$. HILLEBRAND u. MELVILLE (*Am. Chem. J.* **14**, 1; *C.-B.* **1892** I, 554). — Verliert bei 100° 6.39% H_2O. CHYDENIUS. Swl. in sd. W. L. in k. W. langsam, aber vollständig, um so schneller, je größer die Menge des W. ist. Erst nach Monaten ist die Lsg. gesättigt. BERZELIUS. Molare Lösungswärme 28467 cal. I. KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 299). Hält man $Th(SO_4)_2,9H_2O$ in Ggw. von mit H_2SO_4 (5%) angesäuertem W. auf 100°, so ergibt sich die Löslichkeit:

bei t°	17	35	55
% $Th(SO_4)_2$	8.6	4.3	1.9

Unter 17° sind die Lsgg. kaum zu sättigen, ohne daß sie Enneahydrat fallen lassen. DEMARÇAY. [DEMARÇAY läßt unentschieden, ob es sich um δ) oder ε) handelt.] Löslichkeit in W. nach ROOZEBOOM (a. a. O., 202, 212) (die Zahlen in Klammern beziehen sich auf Flocken, die aus der Lsg. des Oktohydrats abgeschieden waren):

t°	40°	50°	55°	60°	70°
T. $Th(SO_4)_2$ auf 100 T. W.	4.04 (3.95)	2.54	(1.97)	1.634	1.09 (1.04)

Die Löslichkeitskurve schneidet sich mit der des Enneahydrats bei 43°, sodaß bei dieser Temp. beide Hydrate neben der Lsg. bestehen können sollten. Die Umwandlung in das Enneahydrat unter 43° geht sehr langsam vor sich. Das Gleichgewicht wird viel schneller beim Übergang von der höheren zur niedrigeren Temp. als umgekehrt erreicht. Umwandlung in das Oktohydrat bei 42° [s. a. unter η)]. ROOZEBOOM (a. a. O., 212, 202). Wärmetönung beim Übergang in $Th(SO_4)_2,8H_2O$ gef. (im Mittel) 13523 cal. (ber. 14424). KOPPEL. Beim Kochen mit W. bildet sich $3[Th(SO_4)_2,2H_2O]$, $ThOSO_4,2H_2O$ [s. S. 125]. DEMARÇAY. Behandelt man $Th(SO_4)_2,8H_2O$ mit sd. verd. H_2SO_4, so gehen als δ), je nach dem %Gehalt der H_2SO_4, in Lsg.: 5%ig. 0.7407% $Th(SO_4)_2$, 10%ig. 0.4808%, 15%ig. 0.3882%. I. KOPPEL u. W. HOLTKAMP (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 272). [Über sonstige Umwandlungen von $Th(SO_4)_2,8H_2O$ in δ) s. unter η).] — Enthält 4 Mol. H_2O. In bei 50° im Luftbad zwischen Thonplatten getrockneten Kristallen (die fast unmöglich von etwas zu viel W. zu befreien sind) wurden gef. 4.2 und 4.3 Mol. H_2O. ROOZEBOOM (a. a. O., 202). Gef. 53.78% ThO_2, 31.90 SO_3, 14.32 H_2O (ber. 53.41, 32.13, 14.46). BERZELIUS. Gef. 53.8% ThO_2. BERLIN. Gef. 13.73% H_2O. CHYDENIUS.

ε) *Mit 4½ Mol. H_2O.* — 1. Durch Erhitzen von neutraler wss. $Th(SO_4)_2$-Lsg. im Wasserbade. Man trocknet bei 100°. Delafontaine. — 2. Man versetzt eine 60%ige Lsg. von $Th(NO_3)_4$ (rein) mit reiner H_2SO_4, D. 1.53. Der anfangs flockige, später kristallinische Nd. wird mit wenig W. gewaschen und an der Luft getrocknet. E. Kunheim (*Über Einwirkung des Lichtbogens auf Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin* **1900**, 27). — Emailweißer käsiger Nd. aus sehr kleinen verfilzten nicht hygroskopischen Nadeln. Verliert bei 400° bis 450° im Mittel 15.68% H_2O; der Rückstand löst sich vollständig in k. W. Nach sechsstündigem Kochen bei 185° und dann 40 Min. langem bei 265° sind noch mehr als 6% H_2O vorhanden. Delafontaine. Wird durch schwaches Glühen von Kristallwasser völlig befreit. SO_3 entweicht langsam in starkem Gebläsefeuer. Kunheim. — Hydratiert sich bei 30° bis 40°, bevor es sich löst. Bei höheren Tempp. und von 50° an dissoziiert es sich unter B. einer immer saurer werdenden Fl., in der das Thoriumsulfat schnell immer weniger l. wird. Außerdem polymerisiert sich ThO_2, und man erhält Mischungen unter Einschluß von um so größeren Mengen von $ThOSO_4,H_2O$ [im Original $(ThO)_4,2H_2SO_4$], je höher die Temp. war, und je länger der Vers. gedauert hat. G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 125).

			Delafontaine			E. Kunheim
$2ThO_2$	532	52.46	52.51	Th	45.9	45.8
$4SO_3$	320	31.56	31.92	SO_4	38.1	35.6
$9H_2O$	162	15.98	15.68	H_2O	16.0	18.4
$2ThO_2,4SO_3,9H_2O$	1014	100.00	100.11	$Th(SO_4)_2,4^1/_2H_2O$	100.0	99.8

Delafontaine's Zahlen sind das Mittel von 14 Bestt. des ThO_2, 3 des SO_3, 3 des H_2O in Salzen von den verschiedensten Darstt. — Enthält 4½ Mol. H_2O. Gef. (in einer großen Anzahl von Bestt. [die nicht angeführt werden]) 16.19% bis 16.05% H_2O (ber. für 4½ Mol. 16.03, während 4 Mol. 14.51% fordern). Wyrouboff.

ζ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Aus einer Lsg., die nur das Oktohydrat abgesetzt hatte und mit etwas H_2SO_4 angesäuert wurde, nach zweijährigem Stehen in einem mit Löschpapier bedeckten Becherglase. — Mkr. kleine Nadeln. Ist ziemlich labil. Läßt sich durch Lösen in reinem W. höher hydratieren, doch sehr langsam. Bereits nach 2 Tagen ließen sich deutliche Kristalle des Enneahydrats beobachten. [Zahlen im Original.] Angenäherte Löslichkeit:

t°	0	15	30	45
Teile $Th(SO_4)_2$ in 100 T. W.	1.50	1.63	2.45	3.85

— Gef. 20.43% H_2O (ber. 20.36). Roozeboom (a. a. O., 214).

η) *Mit 8 Mol. H_2O.* — [Hydratationswärme aus $Th(SO_4)_2,4H_2O$ siehe bei δ) (S 128).] — 1. Man läßt eine neutrale Lsg. von $Th(SO_4)_2$ bei Sommerwärme (24°) verdunsten, Cleve (16); eine Lsg. von wasserfreiem $Th(SO_4)_2$ in etwa 50 T. W. bei ungefähr 25° kristallisieren. L. F. Nilson (*Ber.* **15**, 2527; **20**, 1670; *J. B.* **1882**, 352; **1887**, 55). [Vgl. S. 85.] Bei 25° erhält man das Tetrahydrat [vgl. δ)]. Chydenius. — 2. Man verdampft eine Lsg. von reinem $Th(SO_4)_2$ über 20°, wobei sich immer auch ϑ) abscheidet; dieses entsteht bei 30° bis 35° nicht. Von anhaftender freier H_2SO_4 nur durch Fällen mit A. zu befreien. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 114; *Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 126). — 3. Man löst wasserfreies $Th(SO_4)_2$ in 15 T. W. von 0°, filtriert die Lsg. und läßt stehen. Auf die Entstehung von η) hat die Temp. keinen Einfluß, da aus der übersättigten Lsg. einmal η), das andere mal ϑ) auskristallisiert. Man kann mit fast gleicher Berechtigung die Entstehung des einen wie des andern erwarten; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß winzige, noch unbekannte Einflüsse vielleicht die Ausscheidung des einen oder des andern Hydrats begünstigen. Roozeboom (a. a. O., 211). —

4. Man setzt eine konz. $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit der ber. Menge H_2SO_4 unter 42° um, saugt ab, wäscht mit W. und trocknet an der Luft. [Vgl. a. S. 85]. Die Geschwindigkeit der Abscheidung [Näheres im Original, S. 282] wird [Original, S. 281] durch Phosphorsäure vermindert; andrerseits wirkt diese ganz beträchtlich lösend, sodaß bei einigermaßen erheblichen Mengen Phosphorsäure in der Lsg. überhaupt keine Sulfatfällung eintritt. I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) **271**).

Farblose halbkugelförmige warzenartige Kristallaggregate. CLEVE. Aggregate von unansehnlichen undurchsichtigen mkr. Kristallen. L. F. NILSON (*Ber.* **15**, 2527; *J. B.* **1882**, 352). Unansehnliche warzenförmige Kristallgruppierungen, die sogar u. Mk. keine deutlichen Formen erkennen lassen. ROOZEBOOM. Gibt mit seltener Leichtigkeit (sehr viel leichter als ϑ)) Kristalle mit oft 1 cm Seitenlänge. Sie sind vollständig klar und können, ohne ein genaueres Studium der optischen Eigenschaften, kaum von den ebenfalls monoklinen Kristallen von ϑ) unterschieden werden. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7535 : 1 : 0.5570; β = 93°. Große parallel c{001} gestreifte Prismen von m{110} mit c{001}, untergeordnet a{100}, ξ{55$\bar{2}$}, o{111}. (100) : (001) = *87°0′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 73°56′; (110) : (001) = 87°37′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *47°10′; (111) : (001) = *41°40′; (55$\bar{2}$) : (00$\bar{1}$) = 68°39′; (55$\bar{2}$) : (100) = 43°34′. Schwach positive Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen b{010}. Erste Mittellinie um 65° gegen die c-Achse im stumpfen Winkel β geneigt. 2V = 76°20′; $\rho < \upsilon$. β = 1.5168. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 477).] — Monatelang haltbar in schlecht verschlossenen Flaschen, ohne den Gehalt an H_2O zu ändern. Der von NILSON gef. vermeintliche Verlust an H_2O beim Aufbewahren rührt wohl von etwas freier H_2SO_4 her. WYROUBOFF. — Dampfdruck bei 30° 22.1 mm, I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (a. a. O., 287); 25.13 mm. I. KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* 67, (1910) 298). Verliert sein H_2O beim Erhitzen bis nahe zum Glühen. CLEVE. — Löslichkeit in W. nach WYROUBOFF [I] und ROOZEBOOM [II]:

	[I]			[II]			
t°	12	27	45	0	15	25	44
g $Th(SO_4)_2$ in 100 g W.	1.17	1.86	3.59	1.00	1.38	1.85	3.71

Molare Lösungswärme 14944 cal. KOPPEL. Die Lsgg. von η) sind inbezug auf ϑ) übersättigt. Relative Stabilität ziemlich groß. Wird oberhalb 42° in die flockigen Kristalle des Tetrahydrats zers., um so schneller, je höher die Temp. ist, doch braucht die gänzliche Umwandlung sehr lange Zeit; auch läßt es sich leicht auf 60° mit seiner Lsg. erwärmen, bevor die Dehydrierung stattfindet. ROOZEBOOM (a. a. O., 213).

Löslichkeit in Säuren nach I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (a. a. O., 279, 272, 278):

In HNO_3 bei 30°:

x%ige HNO_3-Lsg.	5.17	10.04	16.68	21.99	28.33	28.51	33.17	38.82
% $Th(SO_4)_2$ in Lsg.	3.68	4.20	4.84	4.47	3.96	3.88	3.34	2.51

Das Maximum der Löslichkeit scheint [vgl. die Kurve im Original] bei etwa 17% HNO_3 zu liegen. Als Bodenkörper bleibt η) unverändert bis zu etwa 30%ig. HNO_3-Lsg. Dann tritt das Tetrahydrat auf. Der genaue Umwandlungspunkt ist schwer festzustellen.

In H_2SO_4 bei 30° (Mittelwerte):

x%ige H_2SO_4-Lsg.	0.0	0.466	0.72	1.468	2.983	4.38	4.97	9.95	15.03
% $Th(SO_4)_2$ in Lsg.	2.152	2.055	2.085	2.267	2.311	2.367	2.323	1.961	1.484

x%ige H_2SO_4-Lsg.	18.95	23.64	32.68	37.80	43.28	45.69	74.0	80.5
% $Th(SO_4)_2$ in Lsg.	1.078	0.7196	0.3364	0.077	0.0213	0.0047	0.1208	0.00

Bei 20°:

x%ige H_2SO_4-Lsg.	5	15	25	40
% $Th(SO_4)_2$ in Lsg.	1.722	0.9752	0.3838	0.0103

Das Maximum der Löslichkeit bei 30° scheint [nach den Kurven im Original] bei etwa 4% H_2SO_4 zu liegen. Bis 32.7% H_2SO_4 bleibt der Bodenkörper un-

verändertes η); bei 37.8 % zeigt sich als solcher schon wolliges Tetrahydrat, dem allerdings noch unverändertes η) beigemengt ist. Die Umwandlung tritt (nach der Kurve) bei etwa 33 % ein (bei reinem W. erst bei 42°). Bei noch stärkerer H_2SO_4 bleibt $Th(SO_4)_2,4H_2O$ als Bodenkörper, doch ist die Löslichkeit dann schon außerordentlich gering. Bei 74 bzw. 80 % H_2SO_4 bilden den Bodenkörper glasartige bzw. voluminöse flockige Massen, die nicht genauer bestimmt werden konnten, offenbar saure Sulfate. Ihre Grenze gegen das Tetrahydrat konnte nicht festgestellt werden. Bei 20° enthält die Lsg. in 40 %ig. H_2SO_4 sicher das Tetrahydrat als Bodenkörper, sonst η). [Über die Löslichkeit in sd. H_2SO_4 siehe δ).]

In HCl bei 30°:

x %ige HCl-Lsg.	4.55	6.95	12.14	15.71	18.33	20.0	20.0	23.9
% $Th(SO_4)_2$ in Lsg.	3.541	3.431	2.811	2.360	2.199	2.110	2.141	1.277

Die Löslichkeit nimmt zunächst zu bis [siehe die Kurve im Original] zu einer etwa $4^1/_2$ %ig. Lsg. und sinkt dann wieder. Der Bodenkörper bleibt bis etwa 18.5 % HCl η), bei 20 % tritt Umwandlung in das Tetrahydrat ein. Koppel u. Holtkamp.

		Cleve				Roozeboom
ThO_2	46.67	46.11	46.47	46.45	46.46	
SO_3	28.07					
H_2O	25.26	26.04	25.54	25.60	25.50	25.50 bis 25.81
$ThO_2,2SO_3,8H_2O$	100.00					

Roozeboom (a. a. O., 212) ber. 25.35 % H_2O. — Gef. 74.69 bzw. 74.65 % $Th(SO_4)_2$, 25.31 bzw. 25.35 H_2O, daraus ergeben sich die Mol.-Verhältnisse $ThO_2 : H_2O = 1 : 7.992$ bzw. $1 : 8.011$. Koppel u. Holtkamp (a. a. O., 272).

ϑ) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Zur Darst. vgl. a. α) (S. 127) und „Verarbeitung von Th-Mineralien" (S. 82 u. 89). — 1. Aus der (mit H_2SO_4, Berzelius, schwach, Cleve (17), stark, C. Manuelli u. B. Gasparinetti (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 524)) angesäuerten Lsg. von $Th(SO_4)_2$ durch freiwilliges Verdunsten bei 10° bis 15°, langsam, Chydenius (*Pogg.* **119**, (1863) 50); schon bei 0° aus Lsgg. von wasserfreiem $Th(SO_4)_2$, wenn auch nur sehr allmählich. H. W. Bakhuis Roozeboom (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 201). Man löst $Th(SO_4)_2$ in etwa 50 T. W. und läßt anfänglich bis zur Abscheidung von Kristallen an freier Luft bei 15° stehen. Die Lsg. setzt dann auch bei später etwas erhöhter Temp. nur Kristalle mit 9 Mol. H_2O ab. L. F. Nilson (*Ber.* **15**, (1882) 2527). Auch nach (2) unter η). — 2. Wird am schnellsten und leichtesten erhalten, wenn man $Th(SO_4)_2,4^1/_2H_2O$ mit etwas W. anrührt und einer möglichst niedrigen Temp., z. B. 5° bis 10°, aussetzt. G. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 127). — 3. $Th(NO_3)_4$-Lsg. wird mit H_2SO_4 zers., etwas konz. und bei 10° bis 15° der freiwilligen Verdunstung überlassen. E. H. Kraus (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 423). — 4. Man fällt aus schwach schwefelsaurer Lsg. mit Alkohol. C. Manuelli u. B. Gasparinetti (a. a. O., 527).

Schöne durchscheinende monokline, Chydenius (*Pogg.* **119**, (1863) 50), farblose stark glänzende monokline, H. Topsöe (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 5, 32), gut ausgebildete, Cleve, ziemlich große Kristalle. Wyrouboff; Manuelli u. Gasparinetti. Monoklin prismatisch; $a:b:c = 0.5972:1:0.6667$; $\beta = 98°17'$. Kurz prismatische Kristalle; wichtigste Formen: m{110}, a{100}, b{010}, c{001}, q{011} ρ{10$\bar{1}$}, ω{11$\bar{1}$}. (100):(110) = *30°35'; (001):(100) = *81°43'; (001):(011) = *33°25'; (001):(110) = 82°53'; (00$\bar{1}$):(10$\bar{1}$) = 52°46½'; (001):($\bar{1}$11) = 56°53'; (101):(11$\bar{1}$) = 25°26'; (110):(011) = 67°20'; (100):(011) = 83°6'; (100):(111) = 50°43'; (011):($\bar{1}$10) = 79°50'. Zwillinge nach a und c. Vollkommen spaltbar nach q und b, ziemlich vollkommen nach c. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu b. Erste Mittel-

linie im spitzen Winkel β mit der c-Achse $15^1/_2{}^0$ für Li-, $17^1/_5{}^0$ für Na-, 18^0 für Tl-Licht; $2E = 84^0 4'$ für Li, $83^0 53'$ für Na, $83^0 49'$ für Thallium. KRAUS. Weitere Messungen: NORDENSKJÖLD bei CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 50); MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **18**, (1863) 345; *Oeuvres* **2**, 152); TOPSÖE; RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 603; Handb. **1**, (1881) 441); FOCK (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 252); ZAMBONINI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 525). S. a. P. GROTH (a. a. O., 478). Isomorph mit $(UO_2)SO_4,9H_2O$. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 603); HILLEBRAND u. MELVILLE (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 1); KRAUS. — Nach (4) gelatinöse M., die beim Trocknen auf Papier kristallinisch wird. MANUELLI u. GASPARINETTI. — D. 2.767, TOPSÖE; $D.^{16}$ 2.766 (Mittel aus 5 Bestt.). KRAUS. — Verwittert an der Luft (ein wenig, CHYDENIUS) und wird milchweiß. CLEVE. Bei 15^0 und niedrigerer Temp. luftbeständig, wird bei etwas höherer Temp. milchweiß und verliert $60\,^0/_0$ seines H_2O, bei 60^0 das gesamte, ohne zu zerfallen, BERZELIUS; bei 100^0 7 Mol. H_2O, CLEVE; bei 100^0 im Mittel $17.01\,^0/_0$, DELAFONTAINE; $20.95\,^0/_0$ bzw. $21.32\,^0/_0$ (ber. für 7 Mol. 21.33). CHYDENIUS. — Dampfspannung (gemessen über H_2SO_4 von verschiedenen Konzz. bis zur Gew.-Konstanz) nach E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 112) (bei einer Konz. der H_2SO_4 von $10\,^0/_0$ bis $20\,^0/_0$ nimmt das Salz noch H_2O auf und bildet Lsgg.):

$^0/_0$-Gehalt der Schwefelsäure an H_2SO_4	30	40	50	60	70	80	90	97
Dauer des Vers. in Tagen	20	50	50	80	etwa 100	etwa 100	etwa 150	etwa 150
Gew.-Verlust in $^0/_0$ H_2O	0	2.88	3.14	9.31	15.32	15.32	21.57	21.68

Verliert neben konz. H_2SO_4 7 Mol. H_2O. CLEVE.

Swl. in W., wenn es nicht gepulvert ist. CHYDENIUS. Die nicht zerkleinerten Kristalle können in W. lange liegen, ohne daß ihre Kanten sich abrunden; beim Erhitzen mit W. werden sie milchweiß und umgeben sich mit einer weißen Wolke, die beim Erkalten wieder verschwindet. BERZELIUS. Langsam und schwierig l. in W., bei 0^0 erfordert 1 T. nahezu 880 T. Wasser. CLEVE. Nicht sehr schwer l. in W; [Ätzfiguren bei sehr kurzem Eintauchen in W. im Original.] KRAUS. [Über die Lsgg. s. a. unter ι).] Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temp. ab. NILSON (*Ber.* **15**, (1882) 2523). Sie beträgt nach WYROUBOFF:

t^0	11	27	32	44
g $Th(SO_4)_2$ in 100 g W.	0.95	1.67	2.08	3.02

Die Löslichkeit wächst regelmäßig mit der Temp.; 100 g Lsg. enthalten an $Th(SO_4)_2,9H_2O$ bei:

t^0	0	10	20	30	40	50	54
g	1.2	1.4	1.7	2.5	3.8	6.4	8 bis 9

Oberhalb 55^0 ist die Löslichkeit sehr beträchtlich; doch lassen sich gesättigte Lsgg. ohne Ausfallen des flockigen [Tetra-?]Hydrats nicht darstellen. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1861). Löslichkeit nach ROOZEBOOM:

t^0	0	10	20	30	40	51	55
g $Th(SO_4)_2$ in 100 g W.	0.74	0.98	1.38	1.995	2.998	5.22	6.76

Bei 60^0 beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung flockiger Kristalle [Tetrahydrat?]. Diese Ausscheidung kann bei schnellem Erhitzen wohl bis 70^0 ausbleiben. Sie ist erst in mehreren Stunden vollendet. ROOZEBOOM (a. a. O., 202). [Dissoziation durch das 10- bis 15-fache Gewicht W. nach DEMARÇAY s. unter a,γ) (S. 125).] Der flockige Nd. des Trihydrats, der sich beim Kochen der Lsg. von ϑ) bildet, löst sich beim Erkalten der Fl. wieder auf. CHYDENIUS. Die Zers. durch h. W. beginnt bei 55^0. [Zahlentabelle im Original.] Es bildet sich dabei das wollige $ThO(SO_4),3H_2O$, und aus diesem dann $ThO(SO_4),2H_2O$ [siehe diese (S. 125, 124)].

BARRE (*Compt. rend.* **151**, (1910) 71). Beständigkeitsgebiet [s. a. unter α)] von dicht bei 0° bis 43°. ROOZEBOOM (a. a. O., 204). Die Übergangstemp. in das Tetrahydrat ergibt sich durch Best. der elektrischen Leitfähigkeit zu 48° (Lsg. etwa 1/3 n.), dilatometrisch und densimetrisch zu 46.5° und 47.5°. H. M. DAWSON u. P. WILLIAMS (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 211; *Z. Elektrochem.* **6**, (1899) 141; *C.-B.* **1899** II, 692; **1900** I, 86). — Unl. in Alkohol. CLEVE.

	Berechnet von CLEVE	BERZELIUS	CHYDENIUS			DELAFONTAINE	CLEVE	
ThO_2	45.24	44.27	46.18	45.68	45.32	45.06	45.30	45.17
SO_3	27.21	26.26		27.54		28.26	26.59	
H_2O	27.55	29.47	28.51			26.68		27.53
$ThO_2,2SO_3,9H_2O$	100.00	100.00				100.00		

	nach	MANUELLI u. GASPARINETTI (1)	(4)
Th	39.64	39.77	39.63
SO_4	32.73	32.85	
H_2O	27.63	27.50	
$Th(SO_4)_2,9H_2O$	100.00	100.12	

ι) *Wässrige Lösungen im allgemeinen.* — Die Lsgg. der verschiedenen Thoriumsulfate zeigen sehr leicht Übersättigungserscheinungen. DEMARÇAY. Sehr verd. Lsgg. erleiden in der Kälte kaum bemerkbare Dissoziation, DEMARÇAY; bleiben auch bei mehrmonatigem Stehen bei Zimmer-Temp. völlig klar. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 243). In der Hitze dissoziieren sowohl verd. wie konz. Lsgg. sehr deutlich. [Näheres unter a, α).] DEMARÇAY; HAUSER u. WIRTH. — Hydrolyse einer Lsg. von $\upsilon = 64$ im Durchschnitt 46%; sie ändert sich von Tag zu Tag, wenn auch wenig, so doch noch meßbar. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 62). — Gefrierpunktserniedrigung einer Lsg. mit 1.5 g $Th(SO_4)_2,9H_2O$ auf 100 g H_2O: 0.06°, also mol. Erniedrigung 23 (ber. 22). BARRE (*Compt. rend.* **151**, (1910) 231). — Spez. elektrischer Widerstand von $Th(SO_4)_2$-Lsgg. nach BARRE bei 20.7°:

Aeq. in 1 l	0.1	0.01	0.001
Widerstand	8.33	3.16	1.26

— Fällt auf eine Lsg. von Thoriumsulfat, die sich in einem Quarzgefäße befindet, das Licht des Induktionsfunkens, der z. B. zwischen Cd-Elektroden überspringt und durch eine Quarzlinse konzentriert wird, so zeigt die Fl. schöne Fluoreszenz. J. L. SORET (*Compt. rend.* **88**, 1077; *J. B.* **1879**, 149).

d) *Sauer.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Erhitzt man 100 T. $Th(SO_4)_2$ mit H_2SO_4 über der Spirituslampe, bis sich H_2SO_4 nicht mehr entwickelt, so bleiben ungefähr 119.77 T. saures Salz zurück. BERZELIUS. — 2. Saure Sulfate bilden sich als Bodenkörper beim Lösen von $Th(SO_4)_2,8H_2O$ [s. dieses] in 74%ig. und 80%ig. Schwefelsäure. I. KOPPEL u. H. HOLTKAMP (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 272).

β) $Th_2H_2(SO_4)_5,2H_2O$. — Aus der lange sich selbst überlassenen mit HCl angesäuerten Lsg. des Schmelzprod. von 50 g Asche von Glühstrümpfen mit 150 g $NaHSO_4$. — Weiße Kriställchen. Ll. in W. Geht beim Umkristallisieren in $Th(SO_4)_2,9H_2O$ über. — Gef. 46.39% Th, 48.76 SO_4, 3.55 H_2O (ber. 47.30, 48.83, 3.66). C. MANUELLI u. B. GASPARINETTI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 528).

γ) $ThH_2(SO_4)_3$. — Man fügt konz. H_2SO_4 zu einer k. gesättigten $Th(NO_3)_4$-Lsg., erhitzt und befreit bei 130° in der Luftleere von überschüssiger H_2SO_4. — Feine Nadeln. Sehr hygroskopisch, zerfällt bei höherer

Temp. — Gef. 50.45% ThO_2, 46.53 SO_3 (ber. 50.65, 45.91). B. BRAUNER u. J. PICEK (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 332 u. 338).

e) *Perthoriumsulfat.* Th_2O_7,SO_3. — Beim Behandeln von $Th(SO_4)_2$ mit H_2O_2. — Gef. 8.57% O, 13.28 SO_3 (ber. 9.06, 15.09). P. F. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 57; *J. B.* **1885**, 492). Fällt nach S. 116 immer, welches auch das Neutralsalz sei. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 494).

D. *Thoriumthiosulfat.* — Die neutrale oder schwach saure Lsg. eines Thoriumsalzes (10 T. $Th(SO_4)_2$ in 100 T. W., HERMANN) gibt mit (4 T., HERMANN) $Na_2S_2O_3$ beim Erwärmen einen schwach gelben flockigen Nd., der mit S gemengt ist. [S. a. S. 83 und S. 101.] — L. in Säure unter Entw. von SO_2 und Ausfallen von Schwefel. CHYDENIUS; auch bei CLEVE (18).

E. *Thoriumdithionat.* — Das durch doppelte Umsetzung von BaS_2O_6 mit $Th(SO_4)_2$ erhaltene Prod. zers. sich beim Abdunsten im Wasserbade oder bei Luftverdünnung unter Entw. von SO_2. CLEVE.

F. *Ammoniumthoriumsulfate.* a) *Allgemeines.* — Die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ [oder eines Hydrats?] in $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. steigt beträchtlich mit der Konz. des $(NH_4)_2SO_4$ [Zahlen im Original]. Die Kurve hat vier Zweige. Der erste, von 0 bis 16.5% $(NH_4)_2SO_4$, entspricht reinem $Th(SO_4)_2$; der zweite, von 16.5% bis 35.2% $(NH_4)_2SO_4$, der Verb. $(NH_4)_2Th(SO_4)_3,4H_2O$; der dritte, von 35.2% bis 51% $(NH_4)_2SO_4$, der Verb. $(NH_4)_4Th(SO_4)_4,2H_2O$; der letzte der Verb. $(NH_4)_6Th(SO_4)_5,3H_2O$. BARRE (*Compt. rend.* **150**, (1910) 1602).

b) $(NH_4)_2Th(SO_4)_3,4H_2O$. — Einmal bei der Darst. von c,β) erhalten. Nähere Versuchsbedingungen konnten nicht ermittelt werden. — Kleine Prismen. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1902) 435). — S. a. unter a).

		ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN	
NH_4	5.73	5.89	
Th	36.98	36.42	36.64
SO_4	45.83	45.47	45.63
H_2O	11.46		
$(NH_4)_2Th(SO_4)_3,4H_2O$	100.00		

c) $(NH_4)_4Th(SO_4)_4$. α) *Wasserfrei.* — Aus den gemischten Lsgg. der Einzelsalze bei freiwilligem Verdunsten. Weiße harte halbrunde Aggregate von dicht gruppierten Nadeln. — Ll. in W. Auch l. in gesättigtem wss. $(NH_4)_2SO_4$. CLEVE (17).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man schüttelt $Th(SO_4)_2,4H_2O$ längere Zeit mit einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$, filtriert und läßt das Filtrat über H_2SO_4 stehen. — Mit einander verwachsene, in k. W. ll. Nadeln. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 434). — S. a. unter a).

α)		CLEVE	
$(NH_4)_2O$	15.07	14.48	
ThO_2	38.55		38.54
SO_3	46.38	46.74	46.33
$2(NH_4)_2O,ThO_2,4SO_3$	100.00		

β)		ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN		
NH_4	9.94	9.60	9.87	
Th	32.08	31.82	32.30	32.37
SO_4	53.01	52.74	52.85	53.06
H_2O	4.97			
$(NH_4)_4Th(SO_4)_4,2H_2O$	100.00			

d) $(NH_4)_6Th(SO_4)_5,3H_2O$. — Aus den Lsgg. von $Th(SO_4)_2$ in 35.2 bis 51%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. [S. a. unter a)]. — Große monokline völlig undurch-

sichtige Prismen. — Gef. 51.34% $(NH_4)_2SO_4,xH_2O$, 30.47 ThO_2, 45.62 SO_3 (ber. 51.45, 30.24, 45.72). BARRE (a. a. O., 1602).

e) $(NH_4)_8Th(SO_4)_6,2H_2O$. — Man läßt $Th(SO_4)_2$-Lsg. mit überschüssiger $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. über H_2SO_4 stehen. — Wasserklare Tafeln. Ll. in W.; die Lsg. scheidet beim Erwärmen kein Thoriumsulfat ab. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

		ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN		
NH_4	14.57	14.65	14.60	14.18
Th	23.51	23.73	23.62	23.60
SO_4	58.28	58.05	58.40	58.02
H_2O	3.64			
$(NH_4)_8Th(SO_4)_6,2H_2O$	100.00			

THORIUM UND SELEN.

A. *Thoriumselenid.* — Durch Einw. von Se-Dampf, den H mit sich führt, auf $ThCl_4$ oder $ThBr_4$, H. MOISSAN u. MARTINSEN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1513), auf ThC_2 unter Wärmeentwicklung. H. MOISSAN u. A. ÉTARD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 573). — Schwarz. Säuren entwickeln H_2Se. MOISSAN u. ÉTARD.

B. *Thoriumselenite.* a) *Normal.* $Th(SeO_3)_2,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man fällt in Lsg. $ThCl_4$ durch SeO_2 und trocknet über H_2SO_4. — Weißer amorpher Nd., unl. in Wasser. CLEVE (19).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man fällt $Th(SO_4)_2$-Lsg. mit überschüssigem Na_2SeO_3. — Voluminöser Nd., u. Mk. nur Spuren von Kristallisation. Unl. in W., ll. in HCl. L. F. NILSON (*Research. on the salts of selen acid, Upsala* **1875**, 112; *Bull. soc. chim.* [2] **23**, 260, 353 u. 494; *Ber.* **8**, 660; *J. B.* **1875**, 165).

α)	Berechnet	CLEVE Gefunden	
ThO_2	52.57	52.45	52.80
SeO_2	43.88	42.58	

β)	Berechnet		NILSON Gefunden (Mittel)
ThO_2	266	42.09	43.49
$2SeO_2$	222	35.12	34.04

b) *Sauer.* α) $2Th(SeO_3)_2,3H_2SeO_3,13H_2O$. — Aus a,β) beim Digerieren mit der Lsg. von 2 Mol. SeO_2 in gelinder Hitze. NILSON.

β) $2Th(SeO_3)_2,5H_2SeO_3,11H_2O$. — Man verdampft 100 T. von a,β) mit 35.12 T. SeO_2 in wss. Lsg. zur Trockne und wäscht mit W. aus. NILSON.

γ) $Th(SeO_3)_2,3H_2SeO_3,5H_2O$. — Man verdampft 100 T. von a,β) mit 105.36 T. oder 6 Mol. SeO_2 in wss. Lsg. NILSON.

β)			NILSON (Mittel)
$2ThO_2$	532	33.31	32.79
$7SeO_2$	777	48.65	47.88
$16H_2O$	288	18.04	
$2ThO_2,7SeO_2,16H_2O$	1597	100.00	

γ)			NILSON (Mittel)
ThO_2	266	27.57	27.79
$5SeO_2$	555	57.51	57.78
$8H_2O$	144	14.92	
$ThO_2,5SeO_2,8H_2O$	965	100.00	

C. *Thoriumselenat.* $Th(SeO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 8 Mol. H_2O* [?]. — Aus der Lsg. von b) in Na_2SeO_4-Lsg. beim Abkühlen. — Kleine glänzende farblose monokline Kristalle. — Gef. 39.80% ThO_2, 21.17 H_2O. MANUELLI u. CINGOLANI (*Rend. Soc. Chim. di Roma* **4**, (1906) 87) bei A. ROSATI (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **16**, (1907) I, 220). — Die Verb. enthält 9 Mol. H_2O, wofür auch der Isomorphismus spricht. Bei den obigen Analysen wurden wohl

nicht die zum Austreiben des H_2O und zur Zers. der Verb. nötigen hohen Tempp. erreicht. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 347; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 371).

β) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Man läßt die Lsg. von $Th(OH)_4$ in verd. wss. Selensäure freiwillig verdunsten, Cleve; mit geringem Überschuß an H_2SeO_4 bei 35° (1) oder einer anderen Temp. (z. B. 50°) (2) und wäscht mit Alkohol. Wyrouboff. — Große durchsichtige glänzende luftbeständige, Cleve, sehr kleine (höchstens 2 mm große) in der Zone {001} {010} stark gestreifte Kristalle, Wyrouboff, des monoklinen Systems, mit diamantglänzenden Flächen. Topsöe (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **5**, Nr. 2 (1874) 33). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.5984 : 1 : 0.6542, β = 98°26'. Kombination von vorwiegend m{110}, q{011}; untergeordnet mit a{100}, ρ{$\bar{1}$01}, b{010}. Zwillinge nach a. (110) : (1$\bar{1}$0) = *61°14½'; (100) : (001) = 81°34'; (110) : (001) = 82°45'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *65°49'; (011) : (110) = 67°30'; (011) : ($\bar{1}$10) = *99°50'; (011) : (100) = 82°56'. Sehr vollkommen spaltbar nach b, ziemlich vollkommen nach c. Topsöe. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 480).] Das von Rosati gemessene Oktohydrat bezieht sich ebenfalls auf das Enneahydrat. Wyrouboff. [S. a. unter a).] Isomorph mit $Th(SO_4)_2,9H_2O$. Topsöe; Thalén (*Nova Acta Upsal.* [3] **6**; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 202). — D. 3.026. Topsöe. Verliert bei 120° bis 190°, Cleve, bei 250°, Wyrouboff, 8 Mol. H_2O (gef. 20.99%, ber. 21.17), den Rest erst bei 400°; wird gegen 1500° (nach vorherigem Erhitzen mit dem Bunsenbrenner) beim Glühen über dem Gebläse zers. Wyrouboff. 1 T. löst sich bei 0° in 200 T., bei 100° in 50 T. Wasser. Cleve. Wl. (etwa 1 : 100). Wyrouboff.

	Berechnet von						Wyrouboff	
	Cleve	Wyrouboff	Cleve				(1)	(2)
ThO_2	39.00	38.82	39.66	39.24	39.01	38.82	38.87	38.83
SeO_2	37.24	37.36	36.93	36.98		37.36		
H_2O	23.76	23.82				23.82	23.82	23.69
$ThO_2,2SeO_2,9H_2O$	100.00	100.00				100.00		

THORIUM UND FLUOR.

A. *Thoriumfluorid.* $ThFl_4$. α) *Wasserfrei.* — 1. Fl verdrängt Cl aus $ThCl_4$ (und Br aus $ThBr_4$) schon bei gewöhnlicher Temp.; bei gelindem Erhitzen glüht die M. auf. H. Moissan u. Martinsen (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1512). — 2. Man erhitzt wasserfreies $ThBr_4$ (besser geeignet als $ThCl_4$) auf 350° bis 400° und leitet wasserfreies HFl-Gas darüber. In einigen Minuten ist die Umsetzung beendet. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **146**, (1908) 974). — 3. $KThFl_5$ wird mit einem Überschuß von KBr oder KCl geschmolzen. — 4. Man schmilzt in einem mit KCl ausgefütterten Platintiegel eine innige Mischung von 1 Mol. $Th(SO_4)_2$ mit 4 Mol. KFl, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus, wobei Verb. A, α) zurückbleibt. Etwas unrein [s. Analyse]. Ein völlig reines Prod. erhält man, wenn man den beim Schmelzen an den Wänden des Tiegels entstehenden Kristallring für sich mit W. behandelt. — 5. Das bei (4) angewandte KCl kann durch eine Mischung von gleichen Mol. KCl und NaCl und das KFl durch NaFl (läßt sich besser abwägen und bleibt während des Vers. trocken) ersetzt werden. Man kristallisiert durch Eintragen kleiner Mengen in geschm. KCl, langsames Erkalten und Aufnehmen mit W. um. A. Duboin (*Compt. rend.* **146**, (1908) 489; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 355). — Amorphes Pulver; von H_2SO_4 nicht angegriffen. Chauvenet. U. Mk. schillernde einfachbrechende (zuweilen an den Rändern doppelbrechende) Kristalle von länglicher Form (kubisch?). Schm. bei lebhafter Rotglut. Nicht angegriffen von konz.

H_2SO_4, dagegen langsam von mäßig verd. H_2SO_4 und von HCl. DUBOIN. — Gef. (nach (2)) 74.93 bzw. 75.68 % Th (ber. 75.36). CHAUVENET. Gef. 75.89 % Th (ber. 75.36). DUBOIN.

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Setzt sich beim Behandeln von $Th(OH)_4$ mit überschüssiger wss. HFl fast quantitativ ab. BERZELIUS. — 2. Aus $ThCl_4$-Lsg. fällt HFl sämtliches Thorium. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, 43; *J. B.* **1863**, 194). Die HFl enthielt vielleicht H_2SiFl_6. ÉTARD bei H. MOISSAN u. M. GUICHARD (*Traité Chim. min.*, *Paris* **1904**, III, 870). — 3. Man setzt $Th(NO_3)_4$ mit AgFl um und trocknet mehrere Tage in der Luftleere über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz. CHAUVENET (a. a. O., 973). — Weißes Pulver. BERZELIUS. Gelatinöser Nd., der sich bald in ein schweres Pulver verwandelt. CHYDENIUS. Wird durch Glühen nicht, durch K sehr unvollständig zersetzt. BERZELIUS. Verliert bei 100° 5.10 bis 6.94 %, bei 140° im ganzen 8.26 % H_2O (ber. für 1 und 2 Mol. 4.71 und 9.42). Das bei 200° getrocknete hinterläßt beim Glühen 84.4 % ThO_2 (ber. für $ThFl_4,H_2O$ 81.1). — Gef. 61.49 bzw. 60.74 % Th (ber. 61.25). CHYDENIUS. Gef. 61.45 % Th (ber. 61.10). CHAUVENET.

Die *Thoriumfluoriddoppelsalze* stimmen überein mit denjenigen des Zr. DELAFONTAINE. — Doppelsalze mit NH_4Fl darzustellen, gelang nicht. CHYDENIUS; A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 432).

B. *Thoriumoxyfluoride.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Zu unreinem mit einem kleinen Überschuß von KCl geschm. $KThFl_5$ gibt man nach und nach $Th(SO_4)_2$ und behandelt die M. mit W. (die Zers. dauert sehr lange). — Kubische Kristalle. Voluminöser als $ThFl_4$. — Ist nicht rein erhalten worden. A. DUBOIN.

b) $ThOFl_2$. — 1. Man erhitzt $ThFl_4,4H_2O$ in einem Platinschiffchen, das sich in einer Platinröhre befindet, auf 800° im wasserfreien HFl-Strom, erhalten durch Zers. von trockenem $KHFl_2$. — 2. Man zersetzt Thoriumsilicofluorid (erhalten durch Fällung einer $Th(NO_3)_4$-Lsg. durch H_2SiFl_6) in einem langsamen H-Strom und trocknet in der Luftleere. — Weißes amorphes unlösliches Pulver. H_2SO_4 entwickelt HFl. — Gef. nach (1) 82.34, 82.2, 81.95, nach (2) 81.72 % Th (ber. 81.15). CHAUVENET.

THORIUM UND CHLOR.

I. Thoriumchlorid und **Thorium, Chlor und Wasserstoff.** A. *Thoriumchlorid* $ThCl_4$. a) *Wasserfrei.* — 1. Aus Th und Cl. Siehe S. 95. Erhitzt man karbidhaltige Th-Schmelze [S. 95; s. a. später unter (12)] im Cl-Strom, so erglüht sie unter Rotglut. Die Rk. schreitet ohne weiteres Erhitzen fort und liefert neben schweren Dämpfen von $ThCl_4$ ein Gemenge von C und grauem zuweilen ThO_2 enthaltendem Pulver. H. MOISSAN u. A. ÉTARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 430). Die Verss. wiederholten MOISSAN u. HÖNIGSCHMIDT (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 184). Bildungswärme +300.2 ± 2.02 Kal., E. H. VON WARTENBERG (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 870); +339.43 Kal. E. CHAUVENET (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 940). — 2. Man glüht ThO_2 (am besten aus dem Oxalat dargestellt) mit Kohle in Chlor. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1861) 48). Man verkohlt in einem bedeckten Tiegel ein Gemenge von ThO_2 und Zucker und glüht den Rückstand in einem Porzellanrohr unter Hindurchleiten von trockenem Cl. Die Zers. erfolgt sehr langsam. BERZELIUS. Man mischt ThO_2 mit pulverisierter Stärke und Melasse zu einer dicken Paste, rollt zu kleinen Kügelchen von etwa 1 cm Durchmesser, trocknet etwas in einem Trockenofen, ohne daß etwas von der Mischung vertrieben wird, und dann im bedeckten Silbertiegel, bis keine Dämpfe mehr entwickelt werden, mischt die Kügelchen innig mit Holzkohle und erhitzt im Glasrohr stark im Cl-Strom. J. MERRITT MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 817).

Man mengt feinst gepulvertes ThO_2 innig mit einer dicken Paste aus Maisstärke und reinem Rohrzucker-Syrup, formt Kugeln von 5 bis 8 mm Durchmesser, trocknet, brennt sie bei 140° bis 150° in einer flachen Platinschale, bis sie durchaus dunkel sind, und verkohlt dann völlig im geschlossenen Platintiegel, bringt etwa 12 solche Kugeln in ein reines trocknes Verbrennungsrohr, leitet trocknes reines Cl bei dunkler Rotglut durch die Röhre und läßt nach 2 Stdn. in Cl, dann in trocknem reinem luftfreiem CO_2 erkalten. Ch. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 769). — 3. ThO_2 enthaltendes Th [vgl. (3) auf S. 89] wird in ein enges von einem gläsernen Schutzrohr umgebenes Platinrohr (von 3 mm Durchmesser) gebracht, und unter starkem Erhitzen (anfangende Glühhitze) vollkommen trockenes HCl-Gas darüber geleitet. Nach Beendigung der Rk., die unter Feuererscheinung vor sich geht, läßt man erkalten, entfernt das Glas-Schutzrohr, schiebt das Platinrohr schnell mit dem vorderen Ende in ein vorher genau angepaßtes übergreifendes Glasröhrchen, umgibt mit einem Schutzrohr von zusammengerolltem Platinblech und erhitzt in der vollen Flamme eines guten Gasbrenners. So sublimiert das geschmolzene $ThCl_4$ in das vordere Ende des Platinrohrs allmählich hervor, während die kleine im Metall vorhanden gewesene ThO_2-Menge unverändert zurückbleibt, und das aus dem Fe-Gehalt gebildete $FeCl_2$ schon lange vorher durch Sublimation entwichen ist. Endlich saugt man trockene Luft durch die Röhre. G. Krüss u. L. F. Nilson (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 303; *Ber.* **20**, (1887) 1673). — 4. Man glüht Th in CCl_4-Dämpfen. W. von Bolton (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 770). — 5. Aus ThO_2 beim Erhitzen (unter den Sdp. des $ThCl_4$) in CCl_4-Dampf. Dauer bei 15 g ThO_2 15 Min.; bei Darst. größerer Mengen Verunreinigung mit etwas $ThOCl_2$. C. Matignon u. M. Delépine (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 130). Bei lebhafter Rotglut in quantitativer Ausbeute. W. von Bolton (a. a. O., 768). Die Rk. verläuft nach $2ThO_2 + CCl_4 = ThCl_4 + 2COCl_2$, Matignon u. Delépine; nach $ThO_2 + CCl_4 = ThCl_4 + CO_2$. W. von Bolton. Man kann mit den CCl_4-Dämpfen auch einen Cl-Strom sättigen. Matignon (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1292; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 92; *Chem. Ztg.* **33**, (1909) 205); A. Duboin (*Compt. rend.* **146**, (1908) 815; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 357). — 6. Man leitet über ThO_2 bei Rotglut ein gut getrocknetes Gemisch von CO und Cl. Die Reduktion vollzieht sich nur langsam. Matignon u. Delépine (a. a. O.; *Compt. rend.* **132**, (1901) 37). — 7. Einfacher erhitzt man ThO_2 im Porzellanrohr zur Rotglut und leitet sehr langsam (damit das $ThCl_4$ nach dem hinteren Teil des Rohres sublimieren kann) $COCl_2$ darüber, E. Chauvenet (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1046); bei 650° im Glasrohr. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **152**, 87; *C.-B.* **1911** I, 706). — 8. Aus ThO_2 bei heller Rotglut leicht in einem mit S_2Cl_2-Dämpfen beladenen Cl-Strome. C. Matignon u. F. Bourion (*Compt. rend.* **138**, 631; *C.-B.* **1904** I, 1056). Dabei kann ein Glasrohr verwendet werden. Die Rk. geht schneller und bei niedrigerer Temp. vor sich als bei Verwendung von CCl_4 und Chlor. Matignon. Das Verf. ist besser als die Chlorierung mit CCl_4. Zweckmäßig wird eine Temp. von 700° bis 710° festgehalten. H. von Wartenberg (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 866). Um bequem große Mengen von völlig reinem $ThCl_4$ darzustellen, läßt man einen durch konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneten Cl-Strom eine mit S_2Cl_2 gefüllte Retorte durchströmen und in die auf einem Rost erhitzte ThO_2 enthaltende Röhre gelangen. Letztere steht durch eine Biegung mit dem Kondensations-Recipienten in Verbindung, der seinerseits mit einer Röhre zur Abführung des überschüssigen Gases ausgerüstet ist. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 557). Man erhitzt ein mit ThO_2 beschicktes Porzellanschiff in einem langen Porzellanrohr im elektrischen Widerstands-Ofen auf 1200°, leitet aus einer Bombe Cl durch einige Waschflaschen mit H_2SO_4, dann in eine mit H_2SO_4 beschickte Kugelvorlage, die man durch eine kleine leuchtende Flamme erhitzt, und schließlich, mit S_2Cl_2-

Dämpfen beladen, in das Rohr. R. J. MEYER u. A. GUMPERZ (*Ber.* **38**, (1905) 822). — 9. Vorteilhafter erhitzt man ThO_2 nur in S_2Cl_2-Dampf. Die Einw. beginnt bei wenig über 400°. Man steigert die Temp. allmählich bis zur Rotglut. So kann man in einigen Stunden 100 g $ThCl_4$ gewinnen. F. BOURION (*Compt. rend.* **148**, (1909) 171; *Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 55). — 10. Man erhitzt aeq. Mengen ThO_2 und PCl_5 im geschlossenen Glasrohr, aus dem die Luft herausgesaugt ist, auf etwa 240°, entfernt $POCl_3$ und etwas PCl_5 sofort nach Öffnen der Röhre durch Dest. im Cl-Strom und sammelt das sublimierte $ThCl_4$. Es enthält etwas P, aber nicht so viel, daß die Existenz einer Verb. $xThCl_4,yPCl_5$ anzunehmen wäre. E. F. SMITH u. H. B. HARRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 656). Der Vers. bedarf der Bestätigung. ÉTARD bei H. MOISSAN u. M. GUICHARD (*Traité Chim. min., Paris* **1904**, III, 870). Die Ergebnisse sind nicht sonderlich gut. MATIGNON. — 11. Aus $10ThO_2,4HCl$ [s. S. 147] nach (5). W. VON BOLTON (a. a. O., 770). — 12. Man leitet bei hoher Temp. trocknes Cl über ThC_2 [s. dieses] oder besser noch [vgl. vorher unter (1)] über eine möglichst metallreiche Th-Schmelze, wie sie durch Einw. von Zuckerkohle auf reines ThO_2 im elektrischen Ofen erhalten wird. Man reinigt das in den kälteren Teilen der Röhre abgesetzte, durch überschüssiges Cl gelb gefärbte Prod. durch langsame Sublimation im H-Strome. Ein völlig reines Prod. ist schwierig erhältlich, weil die $ThCl_4$-Dämpfe während der Sublimation die Glasur des Porzellanrohres stark angreifen, und weil $ThCl_4$ äußerst hygroskopisch ist. Bei Luftabschluß bzw. Anwendung eines besonderen Apparates, bei dem alle Manipulationen in einem, zuvor sorgfältig getrockneten Gefäß, vorgenommen werden, bei Anwendung gut getrockneter Gase und Ausführung der letzen Sublimation in der Luftleere erhält man trotz aller Vorsichtsmaßregeln an der Austrittstelle des Porzellanrohres eine geringe Menge von weißem pulvrigem Thoriumoxychlorid durch die Einw. auf das Porzellan. H. MOISSAN u. MARTINSEN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1510). Diese Verss. wiederholten MOISSAN u. HÖNIGSCHMIDT (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1900) 184). — 13. Aus b) durch Versetzen mit NH_4Cl, sodaß $(NH_4)_2ThCl_6,10H_2O$ entsteht, und Erhitzen auf 500° [vgl. NH_4ThCl_5 (S. 149)]. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1268). — 14. Aus $ThBr_4$ durch gelindes Erwärmen im Cl-Strom. MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1513).

Nach (2) setzt sich das meiste $ThCl_4$ als halb geschmolzene weiße Kristallmasse nahe hinter dem glühenden Teile des Rohres ab und liefert bei nochmaliger Sublimation farblose glänzende Kristalle, BERZELIUS; an der Stelle, wo das Darst.-Gemenge lag, als rein weißes krist. Sublimat, weiterhin pulvrig. CHYDENIUS. Weiße rechtwinklig vierseitige (wahrscheinlich rhombische) Tafeln mit Zuschärfungsflächen, die unter 50°53′ und 36°52′ zur Tafelfläche geneigt sind. NORDENSKJÖLD bei CHYDENIUS. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 230).] Farrenartige Kristalle, die sich auf den Kugeln bilden. BASKERVILLE. Nach (3) farblose glänzende, gut ausgebildete, fächerartig gruppierte Nadeln oder Prismen. KRÜSS u. NILSON. Nach (7) prismatische Nadeln (frei von Oxychlorid) oder weißes pulvriges Sublimat (an den Enden der Röhre). CHAUVENET. Nach (8) 1 bis 2 cm lange prächtige prismatische Nadeln. MATIGNON u. BOURION. Nach (9) weiße Kristalle, völlig rein. BOURION. Nach (12) durchsichtige krist. M., nach dem Schmelzen weiß. MOISSAN u. MARTINSEN. — D. des krist. 4.59. MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1512). — Sehr wenig radioaktiv. Das gut krist. ist am Licht beständig, unreines wird wohl dadurch mit der Zeit grau. MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1510). — Spez. Wärme bei —23° bis +17° 0.407; Mol.-Wärme 149.8. E. CHAUVENET (*Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 278). Wenig flüchtig, BASKERVILLE; verflüchtigt sich noch nicht bei 440°, CHYDENIUS; aber bei Rotglut, DUBOIN; in einem Strom von Cl und

S_2Cl_2 bei 700° bis 780° vollkommen, BOURION; unzers. in NO_2 flüchtig. MATTHEWS. Schm. über dem Gasgebläse, CHYDENIUS; bei beginnender Weißglut, KRÜSS; bei 820°. MOISSAN u. MARTINSEN. DD. (in N beim Sdp. des Zn) gef. 5.90, 7.01 u. 7.49; dies spricht mehr für $ThCl_2$ (ber. 6.48) als für $ThCl_4$ (ber. 12.96). L. TROOST (*Compt. rend.* **101**, (1885) 360). DD. bei möglichst niedriger Temp. die normale (für $ThCl_4$ ber. 12.928); im einzelnen:

t°	1400*)	1270	1140	1102	1057
DD.	9.835	11.232	11.556	12.418	12.424

(*) So als Mindest-Temp. geschätzt; die Temp.-Best. war verloren.) KRÜSS u. NILSON (a. a. O., 305).

O bildet bei Rotglut ThO_2. Fluor verdrängt Cl schon bei gewöhnlicher Temp., während beim leichten Erhitzen die ganze M. aufglüht. Beim Erhitzen in S-Dampf, den H mit sich führt, auf Dunkelrotglut entsteht HCl und ein Gemisch von schwarzem ThS_2 und gelbem Oxysulfid. Selendampf bildet unter den gleichen Bedingungen ein schwarzes Selenid [s. S. 135]. Im P-Dampf bildet sich bei Rotglut schwarzes Phosphid. Bei 600° reagieren Bor und Si nicht, während Ca unter Erglühen reduziert. H. MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1512). K zers. unter schwacher Verpuffung und geringer Feuererscheinung. BERZELIUS. H_2S beginnt bei Dunkelrotglut einzuwirken und liefert ein dunkelbraunes undurchsichtiges amorphes ThS_2 [S. 121]; bei Rotglut dagegen eine kleine Menge eines krist. Körpers, neben amorphem braunem ThS_2 und amorphem gelbem Thoriumoxysulfid mit 82.87 % Th [S. 123]. DUBOIN. — Schmelzen mit Alkalichloriden im HCl-Strom liefert bei äquimol. Gemischen nur mit LiCl eine homogene Schmelze, weil der Schmp. der anderen Gemische über der Verflüchtigungs-Temp. des $ThCl_4$ liegt. Gemische von 1 Mol. $ThCl_4$ mit 2 Mol. Alkalichlorid lassen sich leicht zu wasserfreien Verbb. $2MCl,ThCl_4$ [s. diese] zusammenschmelzen, solche mit 4 Mol. Alkalichlorid geben mit Rb und Cs, nicht mit K, Li, Na Verbb. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, 1267; *C.-B.* **1909** II, 110). [Über andere Bildungsweisen komplexer Chloride siehe unter Th und den einzelnen Metallen.] Schm. KNO_3 oder $KClO_3$ zers. schnell ohne Erglühen. MOISSAN u. MARTINSEN. — Hygroskopisch. BASKERVILLE. Höchst zerfließlich, BERZELIUS, CHYDENIUS, MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1511), CHAUVENET (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1046); 1.8015 g krist. absorbiert in einer Stunde 0.0183 g Wasserdampf. CHAUVENET. Reines ist nicht besonders hygroskopisch, KRÜSS u. NILSON, MATIGNON, MATIGNON u. BOURION; die Kanten und Flächen der Kristalle werden von der Feuchtigkeit der Luft in Stunden kaum angegriffen. KRÜSS u. NILSON. Erhitzt sich stark mit Wasser. BERZELIUS. Ll. in W. [s. a. BASKERVILLE] zu saurer völlig farbloser Lsg., die beim Eindampfen leicht eine übersättigte Lsg. von $ThCl_4,8H_2O$ [s. dieses] gibt. MOISSAN u. MARTINSEN. L. in W. unter starkem Zischen exothermisch. VON BOLTON. Lösungswärme bei 12.5° +56.75 Kal., E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1046; *Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 278); bei 18° (1 Mol. in 2700 Mol. W.) +53.80 Kal. MATIGNON. Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O [die weiterer s. unter b)] +7.8 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **149**, (1909) 290). Die Lsg. gibt mit $K_2Cr_2O_7$ keinen Nd. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 59). Durch Eindampfen oder Abkühlen der mit wss. NH_4Cl, KCl, RbCl, CsCl, LiCl, NaCl gemischten Lsgg. erhält man wasserhaltige Doppel-Verbb. [s. unter diesen], von denen beim Erhitzen in trocknem HCl die des Rb und des Cs in die wasserfreien Verbb., die des K, Li und Na in Oxychloride übergehen. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, 1519; *C.-B.* **1909** II, 179). — Zerfällt in fl. NH_3 zu einem Kristallpulver von Thoriumchlorid-

Ammoniak, das wl. in fl. NH_3 ist. MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1512). [Näheres s. unter III, A) (S. 147).] — L. in abs. und 95%ig. A. sowie in mit W. gesättigtem Ae. In trocknem Ae. nur spurenweise (in etwa 1000 T., BASKERVILLE) l., unl. in Bzl., Toluol, Terpentinöl, Chloroform und CS_2. MOISSAN u. MARTINSEN (a. a. O., 1511). Die Lsg. in wasserfreiem Ae. liefert mit Dämpfen von Königswasser keine Verbb.; auch nicht mit Schwefelmonochlorid, Phosphorchloriden, Dicyan, Formonitril, Cyanchlorid, Acetonitril und Benzonitril. MATTHEWS. — Gibt außer mit NH_3 Additions-Verbb. mit substituierten Ammoniaken, MATTHEWS, und mit einer Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Verbb., aber nicht mit Äther. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 449); A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Ber.* **37**, (1904) 3667). [Außer den näheren Angaben unter Th und C sei erwähnt, daß die Verb. mit Zimtaldehyd $ThCl_4,2C_6H_5(CH)_2COH$ gelbe Nadeln bildet, daß Benzaldehyd unter Austritt von HCl wahrscheinlich Thoriumdibenzoyldichlorid $Th(C_6H_5CO)_2Cl_2$ bildet, und daß ähnlich aus Salicylaldehyd $ThCl_3OC_6H_4COH$, aus Salicylsäuremethylester $ThCl_3OC_6H_4CO_2CH_3$ entsteht.] Außer Verbb. mit Ammoniumchlorid [s. unter III, B) (S. 149)] existieren Verbb. mit Chorhydraten organischer Basen. [Näheres unter Th und C.] MATTHEWS; ROSENHEIM u. SCHILLING (*Ber.* **33**, (1900) 977); ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

	Berechnet von BOURION	CHAUVENET u. MOISSAN u. MARTINSEN	MOISSAN u. HÖNIGSCHMIDT nach (1)	BERZELIUS (2)	CHYDENIUS (2)
Th	62.07	62.12	62.89		
Cl	37.93	37.88	37.04	37.52	37.7
$ThCl_4$	100.00	100.00	99.93		

nach	BOLTON (4)	MATIGNON u. DELÉPINE (6)		Nadeln	CHAUVENET (7)	Pulver	
Th		61.91	62.78	62.013	62.013	62.84	62.43
Cl	39.97	38.08	37.91	37.89	37.92	37.90	37.92
$ThCl_4$		99.99	100.69	99.903	99.933	100.74	100.35

nach	MATIGNON u. BOURION (8)	BOURION (9)	SMITH u. HARRIS (10)	BOLTON (11)	MOISSAN u. MARTINSEN (12)	
Th		61.90	62.23		62.42	61.94
Cl	37.64	38.05	38.37	37.78	37.60	38.05
$ThCl_4$		99.95	100.60		100.02	99.99

Gef. nach (2) 69.83% ThO_2, 39.00 Cl (ber. 69.83, 38.97 für Th = 222; 70.17, 38.84 für Th = 223.3). BASKERVILLE.

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Durch Erhitzen von δ) auf dem Wasserbade. — Bildungswärme aus a) +15.62 Kal. — Verliert beim Erhitzen über 100° kein H_2O weiter, sondern es bildet sich $Th(OH)Cl_3,H_2O$, bei höherer Temp. $ThOCl_2$ und bei Rotglut $ThCl_4$ und ThO_2. Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O +7.42 Kal. Lösungswärme +41.08 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **149**, (1909) 290).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Aus δ) sehr langsam beim Erhitzen in H oder in trockenem HCl oder bei mehrtägigem Stehen in trockener Luftleere. — Bildungswärme aus $ThCl_4$ +30.47, aus α) +14.85 Kal. — Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O 3.84 Kal. Lösungswärme +26.23 Kal. CHAUVENET.

γ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — 1. Man löst wasserfreies $ThCl_4$ in W. auf, dampft auf dem Wasserbade ein und trocknet bis zur Gewichtskonstanz in

trockner Atmosphäre. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1047). — 2. Man läßt $ThCl_4,8H_2O$ im Exsikkator bei gewöhnlicher Temp. stehen. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **149**, (1909) 290). — 3. Mit NH_3 gefälltes, vollständig mit sd. W. ausgewaschenes $Th(OH)_4$ wird durch abs. A. von mechanisch anhaftendem W. befreit, mit dest. Ae. gewaschen, in einer Volhard'schen Vorlage (5 g) mit abs. A. (6 ccm) überschichtet, und trockenes HCl-Gas eingeleitet. So bildet sich unter lebhafter Absorption von HCl eine konz. Lsg. von $ThCl_4$ in alkoh. HCl. Man kristallisiert in der Leere (nach Zusatz von noch 1.5 ccm A.) über Natronkalk und H_2SO_4, wäscht mehrmals mit abs. A. und preßt zwischen Papier ab. G. Krüss u. W. Palmaer (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 362). So entsteht ε). A. Rosenheim u. J. Schilling (*Ber.* **33**, (1900) 977). — 4. Nach der Methode von Rosenheim u. Schilling zur Darst. von $Th(OH)Cl_3,11H_2O$ [s. dieses]. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1048). — 5. Bildungswärme aus $ThCl_4 + 42$, aus β) +11.53 Kal. Chauvenet (*Compt. rend.* **149**, (1909) 290). — Krusten und zum Teil prächtige wasserklare Kristalle, die im geschlossenen Gefäß ohne Trockenmittel beliebig lange ihren Glanz behalten. Zerfließt an der Luft und verwittert im Exsikkator, doch sehr langsam. Gewichtskonstanz wird kaum erreicht. Außer H_2O wird auch HCl abgegeben. Verliert beim Erhitzen H_2O und HCl unter Hinterlassung von ThO_2. Krüss. Beim Erhitzen in trocknem HCl auf 120° bis 160° entsteht $Th(OH)Cl_3,H_2O$. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1046; *C.-B.* **1909** I, 135). — Lösungswärme bei 13.5° +14.75 Kal. Chauvenet (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1047; **149**, (1909) 290). Sll. in W. mit saurer Rk.; ll. (1 : 1) in k. A. In der alkoh. Lsg. erzeugt Ae. einen kristallinischen Nd. der Verb. (?) [s. unten]. Doch ist die Fällung auch bei Zusatz von 20 Vol. Ae. zu einer halb gesättigten alkoh. Lsg. bei 0° keine vollständige. Gibt beim Umkristallisieren aus wasserhaltigem A. Nädelchen von ζ). Krüss u. Palmaer.

	Berechnet von			Chauvenet	Krüss u. Palmaer			
	Krüss u. Palmaer		Chauvenet	nach (1)			(3)	
Th	233.8	46.60	46.45	46.12	46.38		46.76	
4Cl	141.81	28.27	28.35	28.17		28.21	28.11	
$7H_2O$	126.11	25.14	25.20					26.36
$ThCl_4,7H_2O$	501.72	100.01	100.00					

Das Präparat von Krüss war wahrscheinlich mit etwas Oxychlorid vermischt. Darauf deutet die in alkoh. Lsg. mit Ae. erhaltene kristallinische Fällung. Rosenheim, Samter u. Davidsohn (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 426).

δ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — 1. Man dampft die Lsg. von $Th(OH)_4$ in (überschüssigem, Berzelius) HCl bis zur Sirupkonsistenz, P. T. Cleve (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 6, 10; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 116), ein und läßt erkalten. Man läßt über H_2SO_4 stehen. Cleve. — 2. Als Nebenprod. bei der Darst. von Oxychloriden. A. Rosenheim, V. Samter u. J. Davidsohn (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 426). — 3. Beim Eindampfen der Lsg. von $ThCl_4$ in Wasser. Moissan u. Martinsen. — 4. Bildungswärme aus $ThCl_4 + 45.25$, aus γ) +3.25 Kal. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **149**, 290; *C.-B.* **1909** II, 1311). — Strahlige Masse. Berzelius. Farbloses oder weißes wavellitähnliches kugelförmiges Aggregat von zusammengehäuften Nadeln, die vor dem Trocknen über H_2SO_4 11 oder 12 Mol. H_2O enthalten. Cleve. Prismatische oft zu Gruppen vereinigte Nadeln. Rosenheim, Samter u. Davidsohn. — Hat dieselben Eigenschaften wie ε). Rosenheim, Samter u. Davidsohn. — Verliert bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Druck

im Exsikkator nicht mehr als 1 Mol. H_2O, bei mehrtägigem Stehen in trockner Luftleere 4 Mol., durch Erhitzen auf dem Wasserbade 6 Mol. Über 100° entsteht zunächst $Th(OH)Cl_3,H_2O$, dann $ThOCl_2$, bei Rotglut ThO_2 [letzteres bei stärkerem Erhitzen, CHYDENIUS] [vgl. a. α), β), γ)]. CHAUVENET. — Zerfließlich an feuchter Luft. CLEVE. Ll. in W. und Alkohol. BERZELIUS. Lösungswärme in W. +11.45 Kal. CHAUVENET. Die wss. Lsg. trübt sich beim Kochen. L. in konz. HCl, schwieriger als in Wasser. BERZELIUS.

	Berechnet von CLEVE	Berechnet von ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN	CLEVE	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN		
Th	45.00	44.79	46.37	44.45	44.93	44.25
Cl	27.31	27.41	26.55	27.18	27.53	27.71
H_2O	27.69					
$ThCl_4,8H_2O$	100.00					

ε) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Konnte nicht erhalten werden. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **149**, (1900) 290). — Aus der Mutterlauge von $Th(OH)_2Cl_2$, 8 bzw. $5H_2O$ [s. diese] oder von $Th(OH)Cl_3,7H_2O$ bei weiterem Stehen; also aus schwach wasserhaltigen alkoh. Lsgg. von $Th(OH)_4$ in HCl. So entsteht auch δ). Die Existenzbedingungen der Hydrate gegeneinander sind noch nicht bestimmt abgegrenzt. — Stark diamantglänzende große wasserklare, voll ausgebildete rhombische Kristalle, die an der Luft leidlich beständig sind. Etwas hygroskopisch. Gibt über H_2SO_4 W. und HCl ab. Ll. in W. und abs. A. Aus alkoh. Lsg. durch Ae. nicht fällbar. A. ROSENHEIM u. J. SCHILLING (*Ber.* **33**, 978; *C.-B.* **1900** I, 947); ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

	Berechnet	ROSENHEIM u. SCHILLING Gefunden		Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
Th	43.39	43.63	43.62	43.28	43.81	43.71
Cl	26.49	26.49	26.74	26.49	26.23	26.30

ζ) *Mit 11 bzw. 12 Mol. H_2O.* — 1. Die Verb. δ) vor dem Trocknen über H_2SO_4. CLEVE. — 2. Setzt man bei der Darst. von γ) absichtlich W. zum A., so scheiden sich Aggregate feiner Nädelchen aus, die wahrscheinlich diese Verb. sind. KRÜSS u. PALMAER (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 367).

B. *Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure.* H_2ThCl_6. — Die Darst. der freien Verb. ist bisher noch nicht gelungen. Doch haben A. ROSENHEIM u. J. SCHILLING [s. unter Th und C] aus $ThCl_4$ und Pyridinchlorhydrat eine gut kristallisierende Verb. erhalten, welche die Existenz einer n. zusammengesetzten Säure beweist. — [Vgl. a. (3) bei A, b, γ).]

II. Thorium, Chlor und Sauerstoff. A. *Thoriumoxychloride.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Bei der Darst. von $ThCl_4$ geht mit dem Cl ein weißer Nebel über, der sich in der Vorlage als weißer amorpher Überzug absetzt und beim Behandeln mit Wasser in sich auflösendes $ThCl_4$ und zurückbleibendes Thoriumhydroxyd zerfällt. Das Letztere wird erst beim Trocknen der Vorlage sichtbar. BERZELIUS. Der Nebel besteht aus Thoriumchlorid. CHYDENIUS.

b) $ThO_2,xThCl_4$. α) *Gewöhnliches, wasserfreies.* $ThOCl_2$. — 1. Man unterbricht die Darst. von $ThCl_4$ nach MATIGNON u. DELÉPINE [s. S. 138], sobald auf 1 ThO_2 8 bis 9 $ThCl_4$ sich gebildet haben, zerstößt die geschm. M. nach dem Erkalten, behandelt einigemale mit abs. A. und läßt stehen. C. MATIGNON u. M. DELÉPINE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **10**, (1907) 133). — 2. Man erhitzt $ThCl_4,7H_2O$ auf 250° in einem trocknen HCl-Strom. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1048). So konnte zwischen 150° und heller Rotglut die Verb. nicht erhalten werden. G. KRÜSS u. W. PALMAER (*Z. anorg. Chem.* **14**, 365; *C.-B.* **1897** II, 252). — Weiße Nadeln. Zieht an der Luft W. an [s. unter c, α³)]. Ll. in W., uml.

in abs. Alkohol. MATIGNON u. DELÉPINE. Ist in W. klar löslich, R. J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 105); unlöslich. H. KARSTENS (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 33). Lösungswärme in W. bei 13° 28.15 Kal. CHAUVENET.

	Berechnet von MATIGNON u. DELÉPINE	MATIGNON u. DELÉPINE Gefunden		CHAUVENET
Th	72.77	72.50		72.09
Cl	22.22	22.42	22.52	22.51

β) *Thoriummetaoxychlorid.* — Ist als ThO_2 oder $Th(OH)_4$ anzusehen, in denen wechselnde Mengen O oder OH durch aeq. Mengen Cl vertreten sind. — Man glüht schwach im Platintiegel Thoriumoxalat zu Metaoxyd und leitet darüber im Porzellanschiffchen im Glasrohr unter Glühen gasförmige HCl. Wirklich wasserfreies ThO_2 (nur schwer zu erhalten) ist indifferent gegen HCl, die Rk. ist auf das Vorhandensein von etwas Hydroxyd zurückzuführen. Das Prod. enthält um so mehr Cl, je weniger stark vorher geglüht war. Bei möglichst niedrig gehaltener Temp. und genügendem Luftzutritt, um C völlig wegzubrennen, steigt der Gehalt an Cl auf 9% bis 10%. — Rein weißes äußerst hygroskopisches Pulver. Das Mol.-Gew. muß sehr groß sein. Dies folgt aus Verss. über die Gefrierpunktserniedrigungen wss. Lsgg., die aber zu gering waren, um sie auch nur annähernd bestimmen zu können. Zers. sich beim Erhitzen an der Luft. — In W. leicht und völlig l. Das frisch bereitete löst sich beim Werfen auf W. darin unter Zischen und starker Wärmeentwicklung, wie P_2O_5. Je größer der Cl-Gehalt, desto weniger opalisiert die wss. Lsg. Bei 8% bis 10% Cl sind die Lsgg. ganz klar. Die Lsgg. geben beim Eindampfen glasige durchscheinende Massen, die in W. ll. sind. Die wss. Lsgg. reagieren sauer (auch wenn sie sorgfältig von etwa beigemengtem HCl befreit sind). Aus der Lsg. wird die Verb. durch viele neutrale Salze und durch überschüssige Säure gefällt, um so leichter, je weniger Cl das Oxychlorid enthält. Beim allmählichen Versetzen der klaren Lsgg. mit neutralen Salz-Lsgg. oder Säuren tritt erst Opaleszenz, dann Fällung eines äußerst feinen Nd. (der durch gewöhnliches Filtrierpapier hindurchgeht) auf. Eine wenig Cl enthaltende Lsg. wird auch durch viel W., nicht aber durch Alkohol gefällt. Durch NH_3 wird Thoriummetahydroxyd gefällt [S. 112]. Mit $AgNO_3$ entsteht nur eine mehr oder weniger starke Opaleszenz, wie auch bei andern neutralen Salzen. Die Fällung bleibt auch beim Kochen unverändert. In wss. Lsg. sind also keine Cl'-Ionen enthalten. — Unl. in abs. A., klar und ll. in etwas W. enthaltendem A. Diese Lsg. beginnt beim Erwärmen zu opalisieren, wird schließlich unter B. eines äußerst feinen Nd. völlig undurchsichtig, beim Abkühlen aber wieder klar. — Gef. in Cl-ärmeren Präparaten 2.07, 2.06, 4.60, 3.95% Cl; in Cl-reicheren 82.77 bzw. 81.49% Th, 7.50 bzw. 9.19 Cl. Für die gef. Mengen Cl ber. sich 82.77 bzw. 81.68 Th, wenn die Zus. $ThO_2,xThCl_4$ ist, während $ThO_2,xHCl$ 80.17 bzw. 79.57 verlangen würde. H. P. STEVENS (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 44).

c) *Thoriumoxychloridhydrate* und *Thoriumhydroxychloride.* α) $ThOCl_2,xH_2O$. — [S. a. unter γ).] — α¹) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Einmal erhalten beim Eindunsten einer wss. Lsg. von $ThOCl_2$ über konz. H_2SO_4. — Gef. 62.0% Th (ber. 62.25). MATIGNON u. DELÉPINE (a. a. O., 135).

α²) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Entsteht aus α³) beim Liegen in einem trockenen Raume. — Gef. 27.9% H_2O (ber. 28.2). MATIGNON u. DELÉPINE.

α³) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Man läßt $ThOCl_2$ bei 10° bis 15° in einer mit W.-Dämpfen gesättigten Atmosphäre stehen, wobei es teigig wird und auf

100 T. seines Gemisches 60 T. W. aufnimmt, läßt nun 2 bis 3 Tage an der Luft liegen, wobei es wieder fest wird, und bei 10° 6 Mol. H_2O enthält. — Gef. 33.3% aufgenommenes H_2O (ber. 33.8). MATIGNON u. DELÉPINE (a. a. O., 134).

β) $Th(OH)Cl_3,xH_2O$. β¹) *Allgemeines.* — Die Doppel-Verbb. $MCl,Th(OH)Cl_3$ dürften über 200° in $MCl,ThOCl_2$ übergehen, bei höherer Temp. in ThO_2, $ThCl_4$ und MCl zerfallen [vgl. bei $LiThCl_5,8H_2O$]. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, 1519; *C.-B.* **1909** II, 179).

β²) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man erhitzt $ThCl_4,7H_2O$ in trocknem HCl bei 120° bis 160° bis zur Gew.-Konstanz. — Bildet bei 100° ein Prod., dessen Zus. zwischen $ThOCl_2$ und $Th(OH)Cl_3$ liegt. Sehr zerfließlich. Lösungswärme bei 13.5° +47.63 Kal. — Gef. 62.45 bzw. 62.06% Th, 28.64 bzw. 28.43 Cl (ber. 62, 28.47). E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1047).

β³) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Bisweilen, wenn bei der Darst. von $Th(OH)_2Cl_2,5H_2O$ [Verb. γ¹)] die alkoh. HCl nicht vollständig mit $Th(OH)_4$ abgesättigt wird. Die Darstellungsbedingungen lassen sich nicht genau festlegen. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 425).

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		
Th	48.18	48.36	47.65	47.94
Cl	22.12	22.66	22.42	21.62

β⁴) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Aus der alkoh. Lsg. von $Th(OH)_2Cl_2,8H_2O$ wird der A. fast völlig abdestilliert, der syrupöse Rückstand mit HCl, D. 1.12, aufgenommen und über H_2SO_4 zur Kristallisation gestellt. — Fein kristallinisches Pulver. A. ROSENHEIM u. J. SCHILLING (*Ber.* **33**, (1900) 978). So entsteht $ThCl_4,7H_2O$. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1048). — Gef. 42.27% Th, 18.75 Cl (ber. 41.97, 19.20). ROSENHEIM u. SCHILLING.

γ) $Th(OH)_2Cl_2,xH_2O$. γ¹) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man löst in abs. mit HCl-Gas gesättigtem A. frisch gefälltes, gut ausgewaschenes und mit abs. A. behandeltes $Th(OH)_4$ bis zur Sättigung, dampft einen Teil des A. auf dem Wasserbad ab und engt den Rückstand in der Luftleere über konz. H_2SO_4 ein. — Schneeweiße feine Nadeln. Ziemlich luftbeständig. Ll. ohne Zers. in W. und in A.; fällt aus letzterer Lsg. durch A. teilweise wieder aus. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		
Th	54.33	54.65	54.67	54.95
Cl	16.63	16.94	16.82	16.71

γ²) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man engt die k. bereitete Lsg. unter γ¹) unter vermindertem Druck, bei etwa 50 mm, ein und stellt über H_2SO_4 und KOH. — Der erste Anschuß ergibt feine fein weiße Nädelchen, die ziemlich hygroskopisch sind. ROSENHEIM u. SCHILLING.

	Berechnet	ROSENHEIM u. SCHILLING Gefunden	
Th	48.29	48.20	47.96
Cl	14.73	14.45	14.87

δ) $Th_2O_7Cl_2$. [Wohl Hydrat.] — Fällt nach S. 116 immer, welches auch das Neutralsalz sei. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 494).

B. *Thoriummetaoxyd-Chlorwasserstoffe.* B[1]. *Allgemeines und Verschiedenes.* — Das Erhitzungsprod. von $Th(OH)_4$ [vgl. S. 110] wird in W. gelöst und HCl hinzugetropft, bis sich kein Nd. mehr bildet; je weniger hoch erhitzt war, desto mehr HCl ist notwendig. Die überstehende Fl. wird abdekantiert, zum Nd. genügend W. zur Lsg. hinzugefügt, und die Operation wiederholt, bis das Wasch-W. durch NH_3 nicht mehr gefällt wird. Dann sammelt man auf dem Filter und trocknet auf Thon. — Durchsichtig, hornartig, hellgraulichweiß, wenn das ThO_2 weiß ist, mehr oder weniger gelb bis braun, wenn es Cer enthält. Sll. in W. Die stark konz. Lsg. opalisiert leicht und reagiert stark sauer, trotz des schwachen Cl-Gehaltes. $AgNO_3$ gibt keinen Nd. Sehr verd. H_2SO_4, oder besser ein neutrales Sulfat, fällt völlig; der Nd. ist gänzlich unl. in W. Beim Zutropfen von sehr verd. NaOH fällt $Th(OH)_4$ erst aus, wenn die Hälfte des Cl abgesättigt ist. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 499). In diesem Augenblick trübt sich die Fl., und eine kleine Menge eines in W. unl. Körpers, der nur halb soviel Säure wie der ursprüngliche Körper enthält, fällt aus. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 128). Der Körper ist ein typisches Kolloid. Er geht nicht durch dialysierende Membranen, verliert aber leicht Cl in Form von HCl, unter Beibehaltung seiner Löslichkeit; doch kann die Gesamtmenge des Cl so nicht fortgenommen werden. Die Lsg. kann unbegrenzt lange auf dem Dialysator bleiben, ohne sich zu koagulieren. — Das Verhältnis $ThO_2 : Cl : H_2O$ ist sehr verschieden. Je stärker geglüht wurde, desto geringer sind die Mengen Cl. Als Maximum wurde gef. $ThO_2 : Cl = 2 : 1$. [Siehe Verb. B[2],c).] Das früher (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1898) 118) [siehe weiter unten] gef. Verhältnis $2^1/_2 : 1$ rührt daher, daß beim Trocknen bei 110° mit H_2O auch Cl wegging, unter Fortschreiten der Polymerisation. Das Maximum der Polymerisation läßt sich weniger leicht bestimmen als dieses Minimum. Das früher (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1898) 118) angegebene Verhältnis von $ThO_2 : Cl = 6 : 1$ variiert (wenn auch nur sehr wenig) von Darst. zu Darst. Alles, was mit Bestimmtheit gesagt werden kann, ist, daß ein geglühtes ThO_2, das weniger als 0.4% H_2O enthält, sich nach Behandlung mit einer Säure nicht mehr völlig in W. löst, sondern einen mehr oder weniger beträchtlichen wasserfreien, nur noch von sd. H_2SO_4 angreifbaren Rückstand hinterläßt. Ein nur so wenig H_2O enthaltendes Oxyd verbindet sich, wenn man es mit HCl in Berührung bringt, nicht allein damit, sondern nimmt auch H_2O auf, depolymerisiert sich also mehr oder weniger, sodaß es nach der Analyse des Chlorids unmöglich ist, über den Grad der Kondensation zu urteilen. — Dialysiert man die Lsg. des Thoriummetachlorids, bis die außen befindliche Fl. keine Rk. auf Cl gibt, und verdampft die Lsg. bei gewöhnlicher Temp., so setzt sich ein in allen Punkten mit Thoriummetachlorid vergleichbarer Körper ab, der jedoch völlig unl. in W. ist, und in dem $ThO_2 : Cl = 100 : 0.7$ ist. Das daraus gewonnene Hydroxyd ist $ThO_2,0.66H_2O$. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 499). — Den am meisten kondensierten Körper erhält man auf folgende Weise: Das sehr stark geglühte Oxyd wird nach Behandlung mit HCl gelöst, filtriert und zu der Lsg. $^1/_{10}$ des Vol. HCl hinzugefügt. Der am wenigsten kondensierte Körper bleibt in Lsg. Man löst, behandelt wieder mit 10% HCl, bis die überstehende Fl. nicht mehr durch NH_3 gefällt wird, dekantiert und trocknet den Nd. auf dem Wasserbade. Der völlig konstant [vgl. aber oben] zusammengesetzte Körper weist das Verhältnis $ThO_2 : Cl = 6 : 1$ auf [s. unter D[2], a)]. — Um den am wenigsten kondensierten Körper zu erhalten, behandelt man ein wenig geglühtes Oxyd mit schwacher Säure und fällt seine Lsg. wie oben mit 10% HCl, um das Prod. von dem am meisten kondensierten Körper, den sie löst, zu befreien. Man fällt die überstehende Fl. mit der Hälfte ihres Vol. an HCl, wäscht den Nd. mit einer Säure von derselben Konz. bis zum Verschwinden des Nd. mit NH_3 und trocknet nach dem Abfiltrieren auf Thon (auf dem Wasserbade findet teilweise Depolymerisation statt) und über H_2SO_4. Gef. $ThO_2 : Cl = 5 : 2$. Möglicherweise ist der Körper ein Gemisch, das ein wenig von stärker kondensierten Körpern, die durch Fraktionierung nicht zu entfernen waren, enthält, sodaß

das Verhältnis vielleicht 2:1 ist [siehe oben]. — Die beiden letzteren Körper sind sll. in W., weniger l. in Alkohol. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 126).

B². *Bestimmte Verbindungen.* a) $24ThO_2,4HCl,6H_2O$. — Darst. siehe unter B¹. — Kann wasserfrei ohne irgendwelche Zers. durch Erhitzen auf 250° erhalten werden. — Gef. 97.91% ThO_2, 2.21 HCl, 1.67 H_2O (ber. 97.75, 2.25, 1.64). G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 128).

b) $10ThO_2,4HCl$. α) *Wasserfrei.* — *Muriaticum-Thorium.* — Wird Th-Pulver mit k. 5%ig. HCl andauernd geschüttelt, so gehen 85% des Th in Lsg. Wird die filtrierte Lsg. aufgekocht oder mit konz. HCl versetzt, so fällt die Verb. aus. — Gelb (öfters schmutziggrün). L. in W. $AgNO_3$ fällt kein Cl. Glühen im CCl_4-Strom liefert $ThCl_4$. Radioaktivität wie beim Thorium. — Gef. 83.95% Th, 5.40 Cl. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 769).

Ist Thoriummetachlorid, R. J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 810), nicht (wegen der Rk. auf CCl_4). BOLTON. Weitere Diskussion über dieselbe Frage zwischen H. KARSTENS (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 33) und R. J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 105).

β) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Darst. siehe unter B¹). — Verliert bei 130° etwa 9 Mol. H_2O (gef. 5.74% (ber. 6.03)). Beim Vers. völliger Entwässerung tritt teilweise Zers. ein, bedingt einerseits durch Polymerisation unter B. von a), andererseits infolge teilweiser Depolymerisierung durch frei gewordene HCl unter B. von $ThCl_4$ (fällt man die Lsg. mit 50%iger HCl, so gibt die überstehende Fl. mit NH_3 stets einen leichten Nd. von normalem Hydroxyd). — Gef. 88.67% ThO_2, 4.89 HCl (ber. 88.47, 4.89). WYROUBOFF u. VERNEUIL.

a) und b) sind als HCl-Salze der kondensierten Oxyde $(ThO_2)_{24}$ und $(ThO_2)_{10}$, welche die Rolle von zweiwertigen Radikalen spielen, zu betrachten. Die unl. Verbb., die durch halbe Sättigung mit Säure und Fällen mit NH_4-Salz entstehen, sind mithin als Neutralsalze derselben Oxyde anzusehen. Diese Verbb. gehören im weiteren Sinne zur Gruppe der Metaoxyde, denn sie lassen sich durch Dialyse nicht in Oxyd und Säure scheiden, verlieren aber einen Teil ihrer Säure, indem sie polymerisierte Verbb. bilden. Nach 30-tägiger Dialyse erhält man eine Lsg., die beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen glasigen ungefärbten unl. Körper zurückläßt, in dem ThO_2 : Cl = 100 : 0.7 (für 18 : 1 Mol. ber. 0.36) ist. WYROUBOFF u. VERNEUIL.

c) $Th_8O_7(OH)_{16}Cl_2,2HCl$. — Man erhitzt $Th(OH)_4$ so lange, bis beim Versetzen der Lsg. mit mindestens 25% ihres Vol. an konz. HCl sich ein Nd. zu bilden beginnt, fügt dann noch einmal soviel Säure hinzu und trocknet bis zur Gewichtskonstanz über KOH. — Verhalten gegen $(NH_4)_2SO_4$ siehe unter $Th_8O_7(OH)_{16},H_2SO_4$ [S. 125, unten]. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 499).

	Berechnet	WYROUBOFF u. VERNEUIL Gefunden	
ThO_2	88.58	88.32	88.60
HCl	6.12	5.99	5.88

C. *Thoriumchlorat.* — Aus $Ba(ClO_3)_2$ und $Th(SO_4)_2$ und Abdunsten im luftverdünnten Raum. — Seifenähnliche opalisierende zerfließliche M. — Ll. in Wasser. P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 6, 14).

D. *Thoriumperchlorat.* — Wie C). CLEVE.

III. Thorium, Chlor und Stickstoff. A. *Thoriumchlorid-Ammoniake.* A¹. *Allgemeines.* — S. a. H. MOISSAN u. MARTINSEN unter $ThCl_4$ [S. 140, unten]. — a) Verflüssigt man vollkommen trocknes NH_3 auf $ThCl_4$ und verdampft den Überschuß von NH_3 bei verschiedenen Tempp. und unter verschiedenen Bedingungen, so erhält man Verbb. der Serie $ThCl_4,nNH_3$. — b) Läßt man NH_3-Gas

auf $ThCl_4$ bei gewöhnlicher Temp. oder in der Hitze wirken, so entstehen Verbb. der Serie $Th(NH_3Cl)_4$ und $Th(NH_3Cl)[NH_2(NH_4)Cl]_3$. — c) Die Einw. von fl. NH_3 auf eine der Verbb. unter b) liefert Verbb. der Serie $Th(NH_3Cl)_4$, nNH_3. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **151**, (1910) 387).

Bildungs- und Lösungswärmen nach Chauvenet.

Verbindungen.	Ungefähre Bildungs-Temp. u. Dissoziations-Temp. bei Atm.-Druck.	Bildungswärme aus $ThCl_4$. Kal.	Lösungswärme in HCl. Kal.
	a) *Serie.* $ThCl_4,nNH_3$.		
α) $ThCl_4,4NH_3$	trockne Leere bei 15°	+80	+61.7
β) $ThCl_4,6NH_3$	+45°	+111.06	+73.14
γ) $ThCl_4,7NH_3$	+15°	+122.7	+82.75
ε) $ThCl_4,12NH_3$	—5°	+172	+139.7
ζ) $ThCl_4,18NH_3$	—23°	+225	+214.2
	b) *Serie.* $Th(NH_3Cl)_4$ *und* $Th(NH_3Cl)[NH_2(NH_4)Cl]_3$.		
α) $ThCl_4,4NH_3$	120°, 4 bis 5 Tage	+104.4	+37.3
β) $ThCl_4,6NH_3$	90° bis 100°, 1 Monat	+148.7	+35.5
γ) $ThCl_4,7NH_3$	20°, 25 Tage	+169.43	+36.02
	c) *Serie.* $Th(NH_3Cl)_4,nNH_3$.		
β) $ThCl_4,6NH_3$	+55°	+148.9	+35.3
γ) $ThCl_4,7NH_3$	+20°	+171.3	+34.15
ε) $ThCl_4,12NH_3$	—5°	+218	+93.7
ζ) $ThCl_4,18NH_3$	—23°	+267.3	+171.9

Die Verbb. b,β) und c,β), sowie b,γ) und c,γ) sind identisch. Chauvenet.

Die Verbb. der Serie a) verlieren in der trocknen Leere schnell einen Teil des NH_3, bis $ThCl_4,4NH_3$ entstanden ist. Die Verbb. von Serie b) werden durch die Leere nicht beeinflußt. Von denen der Serie c) gehen die Verbb. mit 12 und 18 Mol. NH_3 in die Verb. mit $7NH_3$ über. — Beim Erhitzen über 100° geben die Verbb. der Serie a) zunächst $ThCl_4,4NH_3$; dann verwandelt sich diese Verb. in ihre isomere aus Serie b). — W. zers. die Verbb. der Serie a) in NH_3 und unl. ThO_2, die der Serie b) nicht, von denen der Serie c) die Verbb. mit 12 und mit 18 Mol. NH_3. Chauvenet (a. a. O., 388).

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* — [Im folgenden nur Ergänzungen zu den Angaben unter A[1]).] — Vielfach in isomeren Formen [s. unter A[1])].

α) $ThCl_4,4NH_3$. — $Th(NH_3Cl)_4$ gibt bei 250° bis 300° $Th(NH_2)_4$ und HCl, bei Rotglut $Th(NH)_2$ und NH_3, bei noch höherer Temp. vielleicht Nitrid. Chauvenet (a. a. O., 389).

β) $ThCl_4,6NH_3$. — Man leitet trocknes NH_3 über $ThCl_4$ in einem Porzellanschiff. — Beträchtliche Wärmeentwicklung. Gewichtszunahme gef. 0.1135 g (ber. 0.1148). — Weiß. Raucht an feuchter Luft. — Gef. 49.62 % Th, 29.01 Cl (ber. 48.79, 29.80). J. Merritt Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 824).

γ) $ThCl_4,7NH_3$.

δ) $ThCl_4,8NH_3$. — Man leitet trockenes NH_3 in eine Lsg. von $ThCl_4$ in wasserfreiem Ae. — Weißer flockiger Nd. Nach dem Trocknen an der Luft beständig. MATTHEWS (a. a. O., 823).

		MATTHEWS	
Th	45.54	45.73	45.46
Cl	27.82	27.52	27.01
NH_3	26.64	26.41	
$ThCl_4,8NH_3$	100.00	99.66	

ε) $ThCl_4,12NH_3$.

ζ) $ThCl_4,18NH_3$. *a)-Isomeres.* — Das überschüssige NH_3 wird bei der Darst. in fl. Methylchlorid verdampft. — Weißes Pulver oder feine Nadeln. Nur bei —20° beständig. Zers. sich bei —5° unter gewöhnlichem Druck vollständig zu ε). Dissoziation [Apparat im Original]:

bei t°	—22.5	—10	0	+8
mm	246	560	1031	1630

Spez. Wärme 356.8 oder 0.524 für die Gewichtseinheit. E. CHAUVENET (*Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 275).

c)-Isomeres. — Siehe S. 148.

B. *Ammoniumthoriumchloride.* a) NH_4ThCl_5. — Aus b) bei 150°. — Bildungswärme +13.12 Kal. — Bei 500° zers. unter B. von wasserfreiem $ThCl_4$ [s. S. 139]. Lösungswärme in W. +39.82 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1268).

b) $(NH_4)_2ThCl_6,10H_2O$. — Aus den wss. Lsgg. von etwa 3 Mol. NH_4Cl und 1 Mol. $ThCl_4$. Zunächst krist. NH_4Cl aus (andere Kristallform). — Lösungswärme —3.9 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1519).

c) $(NH_4)_8ThCl_{12},8H_2O$. — Existiert nicht. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 361). — Vermischt man die Lsg. von ThO_2 in HCl mit NH_4Cl, verdunstet und erhitzt den trockenen Rückstand in HCl-Gas, so bleibt eine gesinterte M., deren Lsg. in W. die Verb. liefert. Man trocknet an der Luftpumpe. — Verworren kristallinisch. Verliert bei 100° 6 Mol. H_2O (gef. 11.43 %; ber. 11.4). — Gef. 29.6 % ThO_2, 43.45 Cl. CHYDENIUS.

THORIUM UND BROM.

I. Thoriumbromid und Thorium, Brom und Wasserstoff. A. *Thoriumbromid.* $ThBr_4$. a) *Wasserfrei.* — 1. B. aus Th und Br siehe S. 95. — 2. Man läßt bei Rotglut über eine innige Mischung von ThO_2 und Kohle einen Br-Dämpfe mit sich führenden völlig trockenen (da sich sonst etwas Oxybromid bildet) Strom von CO strömen, bis das Br nicht mehr absorbiert wird, und läßt im CO-Strom erkalten. TROOST u. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 229). — 3. Man läßt bei 135° S_2Cl_2 in einem langsamen HBr-Strom über nicht stärker als bis auf Rotglut erhitztes ThO_2 destillieren und leitet schließlich noch HBr allein über. F. BOURION (*Compt. rend.* **145**, 243; *C.-B.* **1907** II, 1053). — 4. Man erhitzt Thoriumkarbid in trockenem Br-Dampf wie bei Darst. (12) von $ThCl_4$ [S. 139] und dest. das erhaltene Sublimat das erste Mal im H-Strom und ein zweites Mal in der Leere [in dem im Original bei $ThCl_4$ beschriebenen Apparat]. H. MOISSAN u. MARTINSEN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1513).

Nach (2) kristallinische halb geschm. M. oder feine durchsichtige verfilzte Nadeln. TROOST u. OUVRARD. Nach (3) weiße Kristallmasse. BOURION. Nach (4) durchsichtige Kristalle, D. 5.62, oder weiße geschm. M., D. 5.67. Sehr wenig radioaktiv. Leichter schmelzbar und flüchtig als $ThCl_4$. Be-

ginnt bei 600° bis 620° zu sublimieren, ist nach sechsstündigem Erhitzen auf 700° völlig sublimiert (in der Leere glänzende Nadeln und kein Rückstand). Sdp. etwa 725°. Zers. sich in zugeschmolzenen Röhren im diffusen Licht langsam unter Graufärbung und Abscheidung von Brom. Fl greift bei gewöhnlicher Temp. unter Feuererscheinung an, während im Cl-Strom etwas erwärmt werden muß. Beim Erhitzen auf Rotglut in O entsteht ThO_2, und es entweichen Br-Dämpfe. H_2S und H_2Se geben bei Dunkelrotglut schwarzes Sulfid und Selenid. Ca reduziert bei Rotglut unter Feuererscheinung. MOISSAN u. MARTINSEN. — Sehr hygroskopisch und sll. in W. unter teilweiser Zers. zu unl. Prodd., während die Fl. sauer wird. TROOST u. OUVRARD. Lösungswärme +70.19 Kal. Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O 6.80 Kal. [die von mehr Mol. H_2O siehe unter b)]. CHAUVENET (*Compt. rend.* **149**, 291; *C.-B.* **1909** II, 1311). Vollständig l. in W. Die Lsg. gibt beim Stehen über H_2SO_4 die Verb. b, γ). Beim Kochen der Lsg. in Gegenwart von Luft entsteht $ThOBr_2$ [s. dieses]. — L. in fl. NH_3 bei −40°; dann entsteht unter Aufblähen Thoriumbromid-Ammoniak. MOISSAN u. MARTINSEN. Gibt mit NH_3 und substituierten Ammoniaken, MATTHEWS, mit KBr, BERZELIUS, mit Pyridin und Anilin, MATTHEWS, ROSENHEIM u. SCHILLING, ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN, Verbb. [S. unter III), unter Th und K, unter Th und C.] — Gef. 41.67 bzw. 42.07% Th, 58.04 bzw. 58.01 Br (ber. 42.09, 57.91). MOISSAN u. MARTINSEN. [TROOST u. OUVRARD sowie BOURION geben keine Analysenresultate an].

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit x Mol. H_2O* [?]. — Die Lsg. von $Th(OH)_4$ in überschüssiger wss. HBr läßt bei freiwilligem Verdunsten ein zähes Gummi zurück, das sich durch Zers. der überschüssigen Säure braungelb färbt. BERZELIUS. So entsteht ein Oxybromid. CHAUVENT.

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Aus der Mutterlauge von $Th(OH)_2Br_2,11H_2O$ [s. S. 152]. — Gut ausgebildete Nadeln, die an der Luft schnell unter Abgabe von HBr zerfließen. A. ROSENHEIM u. J. SCHILLING (*Ber.* **33**, (1900) 979). — Bildungswärme aus $ThBr_4$ +47.64 Kal. Lösungswärme +22.55 Kal. CHAUVENET. — Gef. 34.10% Th, 47.34 bzw. 47.56 Br (ber. 34.26, 47.17). ROSENHEIM u. SCHILLING.

γ) *Mit 8 Mol. H_2O* [?]. — Die Existenz ist zweifelhaft. CHAUVENET. — 1. Aus der Lsg. von a) in W. beim Stehen über H_2SO_4. Die Lsg. wird in der Kälte und in der Leere rot. Nach völligem Verdunsten bleibt γ) zurück. MOISSAN u. MARTINSEN. — 2. Man löst durch NH_3 gefälltes $Th(OH)_4$, das nach mehrmaligem Dekantieren möglichst schnell mit h. W. gewaschen ist, in frisch dest. HBr, läßt im Dunkeln über H_2SO_4 in der Luftleere stehen, wäscht mit Ligroin und Chloroform und krist. aus A. um. J. LESINSKY (*Dissert.*, *Bern* 1898); J. LESINSKY u. C. GUNDLICH (*Z. anorg. Chem.* **15**, 81; *C.-B.* **1897** II, 790). So wurde immer die Verb. β) erhalten. CHAUVENET. — Bei der Berührung mit Luft wird CO_2 absorbiert. Schm. bei 100° in seinem Kristallwasser und gibt erst bei höherer Temp. sein gesamtes H_2O ab. Sll. in W. und in Alkohol. LESINSKY u. GUNDLICH. Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O +4.24 Kal. CHAUVENET.

		LESINSKY
Th	33.20	32.50
Br	45.90	41.83
H_2O	25.70	28.60
$ThBr_4,8H_2O$	104.80	102.93

Vier sehr genaue Analysen führten zu der Formel. LESINSKY u. GUNDLICH.

δ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — 1. Man trocknet ε) im Exsikkator. CHAUVENET. — 2. Krist. aus alkoh. nur teilweise mit $Th(OH)_4$ abgesättigter HBr, sowie

aus den Mutterlaugen der Oxybromide. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 429). — 3. Man dickt die Lsg. von reinem $Th(OH)_4$ in Cl-freier mehrfach destillierter HBr unter Vermeidung eines unnötigen Überschusses ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, konz. und läßt in der Leere über H_2SO_4 stehen. P. JANNASCH, J. LOCKE u. J. LESINSKY (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 286). Das Prod. ist stark durch freies Br und Spuren von Ce gefärbt. J. LESINSKY u. CH. GUNDLICH (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 81). — Bildungswärme aus $ThBr_4$ +60.35, aus γ) +12.71 Kal. CHAUVENET. — Gut ausgebildete, bisweilen drusenförmig verwachsene Nadeln. Ziemlich hygroskopisch. Ll. in Alkohol. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN. Prismen oder feinere Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen auf 100° unter Ausstoßung von HBr. Zerfließt schnell beim Liegen an feuchter Luft. Absol. l. in Wasser. JANNASCH, LOCKE u. LESINSKY. Lösungswärme +9.84; Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O +3.77 Kal. CHAUVENET.

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		
Th	31.69	32.13	31.83	31.64
Br	43.72	43.13	42.88	42.81

ε) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Man verdampft auf dem Wasserbade eine Lsg. von $Th(OH)_4$ in alkoh. HBr und trocknet vollständig auf Thon. — Bildungswärme aus $ThBr_4$ +67.89, aus $ThBr_4,10H_2O$ +7.54 Kal. — Lange hübsche Nadeln. — Verliert an trockner Luft 2 Mol. H_2O, in der Luftleere langsam 5 Mol., geht bei 50° in $Th(OH)Br_3,H_2O$, bei 105° in $ThOBr_2$ über. Lösungswärme +2.30 Kal. CHAUVENET.

B. *Thoriumbromidbromwasserstoffsäure.* H_2ThBr_6. — Konnte frei noch nicht erhalten werden. Doch gelang es A. ROSENHEIM u. J. SCHILLING, aus Pyridinbromhydrat und $ThBr_4$ ein gut krist. Salz [s. unter Th und C] zu erhalten, das die Existenz einer normal zusammengesetzten Säure beweist.

II. Thorium, Brom und Sauerstoff, auch **Stickstoff.** A. *Thoriumoxy- und -hydroxybromide.* a) $ThBr_4,Th(OH)Br_3,16H_2O$ (?). — Man läßt eine Lsg. von $Th(OH)_4$ in wss. HBr oder eine wss. Lsg. von $ThBr_4$ langsam verdunsten oder dampft auf dem Wasserbade ein (am Licht oder im Dunkeln). — Gef. $ThBr_{3.5},8.5H_2O$. CHAUVENET.

b) $Th(OH)Br_3,10H_2O$. — Man sättigt alkoh. HBr nicht vollständig mit $Th(OH)_4$ ab. Schöne Kristallblätter. — Gef. 34.25 bzw. 34.38 % Th, 36.15 bzw. 36.23 Br (ber. 34.68, 35.87). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 428).

c) $ThOBr_2$. — 1. Man leitet über ThO_2 bei 125° langsam HBr, das S_2Cl_2 mit sich führt. BOURION. — 2. Man kocht die Lsg. von $ThBr_4$ bei Luftzutritt und läßt bei 160° eintrocknen. H. MOISSAN u. MARTINSEN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1514). — Weiß, amorph, zerreiblich. Vollständig l. in W. unter schwachem Zischen. BOURION. — Die nach (2) erhaltene Verb. hat annähernd diese Zus. MOISSAN u. MARTINSEN.

	Berechnet	MOISSAN u. MARTINSEN Gefunden	
Th	56.92	55.24	57.59
Br	39.17	35.85	35.14

d) $Th(OH)_2Br_2,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Alkoh. HBr wird mit $Th(OH)_4$ vollständig [s. dagegen b)] abgesättigt, und die Lsg. in der Leere über konz. H_2SO_4 eingeengt. — Schneeweiße mkr. Nadeln. Ziemlich luftbeständig; gibt bei längerem Liegen HBr ab. Ll. in W. und Alkohol. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

β) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Man trägt $Th(OH)_4$, das aus $Th(NO_3)_4$-Lsg. durch NH_3 in der Wärme gefällt, mit W. und schließlich mit abs. A. gewaschen ist, in alkoh. HBr bis zur Sättigung in der Kälte ein und läßt die filtrierte Lsg. langsam über H_2SO_4 und KOH verdunsten. — Kleine quadratische, ziemlich luftbeständige Kristalle. ROSENHEIM u. SCHILLING.

	α) Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		β) Berechnet	ROSENHEIM u. SCHILLING Gefunden	
Th	46.58	47.03	47.15	37.22	37.00	37.08
Br	32.13	32.77	32.55	25.62	25.49	25.34

B. *Thoriumbromat.* — Aus $Th(SO_4)_2$ und $Ba(BrO_3)_2$. Die Lsg. hinterläßt in der Luftleere eine zähe klebrige teilweise zersetzte Masse. CLEVE (14).

C. *Thoriumbromid-Ammoniake.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Siehe MOISSAN u. MARTINSEN unter $ThBr_4$ [S. 150].

b) $ThBr_4,3NH_3$. Man leitet trockenes NH_3 über schwach erhitztes $ThBr_4$. Gewichtszunahme gef. 0.0407 g (ber. 0.0435). — Gef. 39.01 % Th, 53.96 Br (ber. 38.47, 53.07). J. MERRITT MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 840).

THORIUM UND JOD.

A. *Thoriumjodid.* ThJ_4. a) *Wasserfrei.* — B. siehe S. 95.

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit x Mol. H_2O.* — 1. Die Lsg. von ThO_2 in HJ hinterläßt beim Verdampfen ein Gummi oder eine verworrene Kristallmasse, die sich an der Luft bräunt. CHYDENIUS. — 2. Aus $Th(OH)_4$ und reinster HJ. — Kristallisiert, noch besser als das Bromid, in isolierten größeren Prismen oder in langstrahligen Massen. Zers. sich beim Erhitzen unter Verlust von HJ. Noch löslicher und zerfließlicher als das Bromid. Analysen konnten deshalb nicht ausgeführt werden. P. JANNASCH, J. LOCKE u. J. LESINSKY (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 287). — 3. Ein krist. Thoriumjodid konnte erhalten, doch nicht analysiert werden von J. LESINSKY u. CH. GUNDLICH (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 83).

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Krist. aus der Mutterlauge von $Th(OH)J_3,10H_2O$ [s. Verb. B.)]. — Langstrahlige Nadeln, die aus einzelnen prismatischen Kristallen zusammengesetzt sind. — Gef. 25.53 % Th, 53.69 J (zu niedrig wegen Beimengung von etwas $Th(OH)J_3,10H_2O$) (ber. 25.27, 55.16). A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 430).

B. *Thoriumoxyjodid.* $Th(OH)J_3,10H_2O$. — Frisch dargestellte, mit wasserfreiem $Th(OH)_4$ beinahe abgesättigte alkoh. HJ wird im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 zur Kristallisation gebracht, wobei man wegen der großen Zersetzlichkeit den Exsikkator möglichst in einem dunkeln und kühlen Raume aufstellt. — Sehr schöne, zu konzentrischen Gruppen vereinigte farblose Prismen, die schnell auf Thon getrocknet werden. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 429).

C. *Thoriumjodat.* $Th(JO_3)_4$. — Jodsäure fällt aus den Lsgg. der Thoriumsalze weiße amorphe Flocken. Man trocknet über H_2SO_4. — Weißes Pulver, das beim Glühen ThO_2 zurückläßt. CLEVE (14). — [S. a. S. 83.]

B.)	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
Th	28.64	28.53	28.16
J	47.03	47.69	47.35

C.)		CLEVE			
ThO_2	28.48	28.46	28.67	28.26	
J_2O_5	71.52				70.87
$ThO_2,2J_2O_5$	100.00				

D. *Thoriumperjodat.* — Von schwankender Zus. — Perjodsäure fällt aus neutralen Lsgg. von Thoriumsalzen ein weißes amorphes Pulver, das zu spröden halb durchscheinenden Stücken austrocknet. Sll. in HNO_3. CLEVE (14).

		CLEVE Gefunden	
ThO_2	46.58	55.35	50.40
J_2O_7	45.51	34.74	42.80

THORIUM UND PHOSPHOR.

I. Thoriumphosphid. — 1. Erhitztes Th nimmt P-Dampf unter Feuererscheinung auf. BERZELIUS. — 2. Man erbitzt $ThCl_4$ auf Rotglut in P-Dampf. H. MOISSAN u. MARTINSEN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1512). — Dunkelgrau, metallglänzend, graphitartig. Verbrennt beim Erhitzen zu Thoriumphosphat. Unl. in Wasser. BERZELIUS. Schwarz. MOISSAN u. MARTINSEN.

II. Thorium, Phosphor und Sauerstoff. A. *Thoriumhypophosphite.* a) $Th(H_2PO_2)_4$. α) *Wasserfrei.* — Man gießt unter Umrühren eine k. Lsg. von 18 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$ in 23 g einer 39%ig. Lsg. von H_3PO_2, wäscht aus und trocknet auf Thon. — Blendend weiß, unl. in W., ziemlich ll. in konz. Mineralsäuren. O. KAUFFMANN (*Zur Kenntn. einig. neuer Th-Salze, Dissert., Rostock* **1899**, 34).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Man gibt zu einer Lsg. von 20 g NaH_2PO_2,H_2O in k. W. unter Umrühren eine k. Lsg. von 26 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$, dekantiert wiederholt, bringt aufs Filter, wäscht frei von HNO_3 und trocknet auf Thon. — Fein kristallinisch (1). Aus konz. Säure derbe Kristalle (2). Riecht beim Reiben mit Glas auf Thon deutlich nach PH_3. KAUFFMANN (a. a. O., 36).

	α) Berechnet	KAUFFMANN Gefunden		β) Berechnet	KAUFFMANN Gefunden (1)		(2)	
ThO_2	53.66	53.28	53.83	51.76	51.82	52.35	51.80	
P	25.20	24.86	24.94	24.31	23.67	23.64	24.34	23.91

b) $Th(OH)(H_2PO_2)_3,4H_2O$. — Man löst a,α) in konz. HCl, läßt die Säure allmählich über kleiner Flamme verdunsten, bringt aufs Filter und wäscht, bis im Filtrat kein Cl mehr nachweisbar ist. — Derbe Kristallaggregate. Unl. in W., l. in verd. HCl bei gelindem Erwärmen. KAUFFMANN (a. a. O., 35).

	Berechnet	KAUFFMANN Gefunden	
ThO_2	51.16	51.06	50.69
P	18.02	17.79	18.11

B. *Thoriumphosphit.* $Th(HPO_3)_2,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man gibt zu einer k. Lsg. von 16 g krist. H_3PO_3 unter Umrühren eine Lsg. von 55 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$, erwärmt auf dem Wasserbade, wäscht durch mehrmaliges Dekantieren und dann auf dem Filter aus und trocknet auf Thon. — Weiß, amorph. Oxydiert sich beim Erwärmen auf 105° allmählich. Unl. in W. und in verd. Säuren und Alkalien. Langsam l. in konz. Mineralsäuren, schneller beim Erwärmen. KAUFFMANN (a. a. O., 32).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man löst 10 g Na_2HPO_3 in k. W. und gießt dazu allmählich unter Umrühren eine k. Lsg. von 22 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$, erwärmt auf dem Wasserbade, wäscht durch Dekantieren und auf dem Filter und trocknet auf Thon. — Eigenschaften wie bei α). O. KAUFFMANN (a. a. O., 33).

	α) Berechnet	Kauffmann Gefunden				β) Berechnet	Kauffmann Gefunden	
ThO_2	59.19	59.44	59.32	59.27	59.19	49.25	49.54	49.93
P	13.90	13.83	13.99	14.19	13.90	11.57	11.20	11.01

Eine Best. des H_2O in α) bei Ggw. von O ergab ungefähr 3 Mol. Der Wassergehalt in β) ergab sich aus 2 Bestt. im Mittel zu 8 Mol. H_2O. Kauffmann.

C. *Thoriumsubphosphat.* $ThP_2O_6,11H_2O$. — 1. Man gießt zu einer Lsg. von 13.5 g durch Umkristallisieren gereinigtem $Na_2H_2P_2O_6,6H_2O$ allmählich eine k. Lsg. von 26 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$, erwärmt auf dem Wasserbade, dekantiert mehrfach, wäscht auf dem Filter aus und trocknet auf Thon. — 2. Man gießt zu Unterphosphorsäure-Lsg. allmählich eine k. Lsg. von $Th(NO_3)_4,4H_2O$ unter Umschütteln, bringt aufs Filter, trocknet auf Thon, wäscht frei von HNO_3 und trocknet wieder auf Thon. — Weiße ziemlich harte amorphe M. Das H_2O wird erst bei 160° bis 170° vollständig ausgetrieben. Unl. in W., verd. Säuren und Alkalien, konz. Säuren. Nur l. durch Schmelzen mit $NaHSO_4$ und Behandeln der Schmelze mit verd. HCl. Kauffmann (a. a. O., 38).

	Berechnet	Kauffmann Gefunden nach (1)		(2)	
ThO_2	44.56	44.86	44.54	44.37	44.63
P	10.54	10.49	10.03		
H_2O	33.67	33.60		33.85	

D. *Thoriumphosphate.* a) *Thoriumorthophosphate.* — S. a. S. 82 und S. 110. — α) *Allgemeines.* — Einw. von NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 auf $ThCl_4$ ergibt Prodd., deren Zus. davon abhängt, ob man k. oder w. fällt, und denen trotz vollständigen Auswaschens stets noch Na anhaftet. C. Volck (*Z. anorg. Chem.* **6**, 163; *C.-B.* **1894** I, 819).

β) $3ThO_2,2P_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $Th_3(PO_4)_4,4H_2O$. — Aus $ThCl_4$, Cleve, Thoriumsalz-Lsg., T. Sollmann u. E. D. Brown (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 427), und Na_2HPO_4, Cleve, quantitativ. Sollmann u. Brown. — Weiße Gallerte. Cleve. Sehr schwer schmelzbar. Berzelius. Unl. in W. und wss. H_3PO_4. Berzelius. Unl. in Essigsäure, ll. in Mineralsäuren. Cleve. Unl. in verd. HCl, Essig-, Citronen- und Weinsäure und in Natriumcitrat und -tartrat. Die Säuren verhindern nicht die Fällung des Phosphats. Erhitzt man gleiche Vol. einer 5%ig. HCl und einer Suspension des Phosphats oder läßt stehen, so wird der Nd. gelatinös, aber er löst sich nicht. L. in 30%ig. HCl; die Lsg. wird durch Verdünnen nicht gefällt. L. in h. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$. Die Fällung des Phosphats wird durch Karbonat, Citrat oder Oxalat verhindert, nicht durch Tartrat. Die Citratmischung wird indessen beim Kochen, längerem Stehen oder durch Hinzufügen von HCl wieder gefällt, nicht durch Citronen-, Weinsäure oder NaOH. Sollmann u. Brown. — Gef. (bei 100° getrocknet) 25.23% P_2O_5, 7.03 H_2O (ber. 24.61, 6.24). Cleve.

γ) $ThO_2,P_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $Th(HPO_4)_2,H_2O$. — Man mischt (verd., C. Volck) Lsgg. von (reiner, Volck) H_3PO_4 und $ThCl_4$. Cleve. Der weiße gallertartige Nd. wird bei 110°, Cleve, der höchst voluminöse Nd. nach dem Waschen mit k. oder etwa 60° w. W. bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, Volck, getrocknet. — Halb durchsichtige Stücke, Cleve; hornartig aussehende spröde zusammengesinterte Masse. Volck. Verliert H_2O beim Glühen. Cleve. Etwas l. in sd. Wasser. Volck.

	Berechnet von Volck	Cleve	Volck	
ThO_2	59.71		59.48	59.84
P_2O_5	32.14	30.52	32.05	32.15
H_2O	8.15	8.99	8.33	7.96
$ThO_2,P_2O_5,2H_2O$	100.00		99.86	99.95

b) *Thoriumpyrophosphat.* $ThP_2O_7,2H_2O$. — 1. Man setzt in Lsg. $H_4P_2O_7$ zu $ThCl_4$. — 2. Man setzt in Lsg. $Na_4P_2O_7$ zu $Th(NO_3)_4$. In beiden Fällen wird bei 100° getrocknet. — Weißer voluminöser amorpher (1), gallertartiger (2) Nd. Ll. in $H_4P_2O_7$ und in $Na_4P_2O_7$ [s. unter Th und Na]. Letztere Lsg. wird weder durch NH_3 noch durch Oxalsäure gefällt. Isomer mit $Th(HPO_4)_2,H_2O$. Cleve.

		Cleve nach (1)	(2)
ThO_2	59.91		
P_2O_5	31.98	34.62	35.43
H_2O	8.11	7.89	8.76
$ThO_2,P_2O_5,2H_2O$	100.00		

War die Verb. frei von Na? Kraut (ds. Handb., 6. Aufl., II, 1, 685).

c) *Thoriummetaphosphat.* $Th(PO_3)_4$. — 1. Nach dem Verf. von Madrell (*Ann.* **61**, (1866) 53) löst man P_2O_5 in W., erhitzt in einer Platinschale so lange wie Blasen von W.-Dampf entweichen und schließlich bis zum beginnenden Rotglühen der Schale, setzt $Th(SO_4)_2$ zu (das sich etwas schwer in Metaphosphorsäure löst), so lange wie es gel. wird, erhitzt, bis SO_3 vollständig entwichen ist, läßt kristallisieren (was leicht erfolgt) und entfernt die überschüssige H_3PO_4 durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser. K. R. Johnsson (*Ber.* **22**, (1889) 979). — 2. Man läßt wasserfreies $ThCl_4$ oder $ThBr_4$ auf einen Überschuß von geschm. Metaphosphorsäure einwirken. L. Troost u. Ouvrard (*Compt. rend.* **101**, (1885) 211; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 229). — Nach (1) weißes Pulver, u. Mk. rechteckige Tafeln. D. 3.922, Mol.-Vol. 140. Johnsson. Nach (2) meist wenig dicke viereckige rhombische Tafeln. D.$^{16.4}$ 4.08. U. Mk. deutliche Einw. auf parallel polarisiertes Licht, während in konvergent polarisiertem Licht ein schwarzes Kreuz bemerkbar ist. Troost u. Ouvrard. Ist jedenfalls isomorph mit $U(PO_3)_4$; gibt damit Mischkristalle. A. Colani (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 59). Unl. in W. — Gef. 47.64% ThO_2, 52.45 P_2O_5 (ber. 48.24, 51.76). Troost u. Ouvrard.

III. Thorium, Phosphor und Halogene. A. *Thoriumchlorphosphat.* $ThCl_4.Th_3(PO_4)_4$. — Man erhitzt 2 bis 3 g wasserfreies Thoriummetaphosphat (oder ein Alkaliphosphat) mit etwa 40 g wasserfreiem $ThCl_4$ (oder mit nur 20 g $ThCl_4$ und 20 g sorgfältig in trockenem HCl geschm. $CaCl_2$) in einem Porzellanschiffchen, das sich in einer Röhre befindet, die von völlig trockenem CO_2 durchströmt wird, gerade zum Schmelzen (ein höheres Erhitzen ist wegen der Flüchtigkeit des $ThCl_4$ zu vermeiden), läßt erkalten und wäscht den Inhalt des Schiffchens mit W. aus. — Weißes sehr dichtes kristallinisches unl. Pulver. Wird von verd. oder konz. Säuren, mit Ausnahme von sd. H_2SO_4, kaum angegriffen, sehr leicht von geschm. Alkalikarbonaten. — Gef. 64.2% Th, 9.8 bzw. 9.6 Cl, 19.4 bzw. 19.9 P_2O_5 (ber. 64.0, 9.7, 19.5). A. Colani (*Compt. rend.* **149**, (1909) 207).

B. *Thoriumbromphosphat.* $ThBr_4,3Th_3(PO_4)_4$. Man verfährt wie bei Verb. A.), nimmt aber wegen der schweren Löslichkeit des $Th(PO_3)_4$ in $ThBr_4$ auf 2 bis 3 g Thoriummetaphosphat 150 bis 200 g $ThBr_4$. Da das $ThBr_4$ sehr hygroskopisch ist, läßt es sich nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln handhaben. —

Weißes perlmutterglänzendes kristallinisches Pulver. Wird von HNO_3 wenig angegriffen, selbst im Rohr bei 175°. — Schwer analysierbar. Gef. 61.4% Th, 7.4 bzw. 7.5 Br, 20.9 P_2O_5 (ber. 61.4, 8.4, 22.5). COLANI (a. a. O., 209).

THORIUM UND BOR.

A. *Thoriumboride.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — s. a. S. 109. — Bor wirkt bei den Tempp. des Lichtbogenofens auf ThO_2 ein. Man erhält beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 g ThO_2 mit 1.5 g amorphem Bor mit Strömen von 100 Amp. im Magnesittiegel nach 7 Minuten eine graue mikrokristallinische M., die auch bei weiterem Erhitzen nicht völlig zum Schmelzen gebracht werden konnte. E. WEDEKIND u. K. FETZER (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1032).

b) ThB_4. — Man erhitzt ein Gemenge von ThO_2 und Bor (im ber. Verhältnis), das zu Pillen geformt ist, 3 Min. mit 500 Amp. und 100 Volt in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen, behandelt die ungeschm. M. (es gelingt erst bei 700 Amp. und einer Einw.-Dauer von einigen Minuten, die M. zu schmelzen) nach dem Pulvern so lange mit HCl, bis keine Einw. mehr stattfindet, und wäscht und trocknet den Rückstand. — Metallisch aussehendes, leicht gelbliches Pulver, in dem prismatische Kristallfragmente zu erkennen sind. D.[15] etwa 7.5. Oxydiert sich bei sehr starkem Erhitzen in O oberflächlich. Entzündet sich bei schwachem Erhitzen in Fluor. Cl greift unterhalb Rotglut, aber ohne Feuererscheinung an. Verbrennt beim Einwerfen in geschm. K_2CO_3 mit lebhafter Feuerscheinung. HNO_3 löst schon in der Kälte schnell. Verd. oder konz. H_2SO_4 wirken nur in der Hitze ein. Konz. HCl greift in der Kälte langsam, in der Hitze schnell an. BINET DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **141**, (1905) 191; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 278).

c) ThB_6. — Man arbeitet wie unter b) mit einem Überschuß von Bor. Die pulverisierte Schmelze hinterläßt nach der Behandlung mit verd. HCl ein Gemenge von ThB_4 und ThB_6, wovon das erstere durch konz. HCl entfernt wird. — D.[15] etwa 6.4. Verbrennt bei schwachem Erhitzen in Fl, während Cl erst bei Rotglut, aber ohne Feuererscheinung, einwirkt. HCl-Gas greift erst bei Rotglut an. Unl. in H_2SO_4, HFl, HCl und in Alkalien; l. in verd. und konz. HNO_3, jedoch nur in der Wärme. BINET DU JASSONNEIX.

b)		BINET DU JASSONNEIX			
Th	84.1	83.2	83.6	83.1	84
B	15.9	15.8	16.1	15.9	
ThB_4	100.0	99.0	99.7	99.0	

c)		BINET DU JASSONNEIX		
Th	77.9	77.8	78.2	78.0
B	22.1	21.8	21.5	21.9
ThB_6	100.0	99.6	99.7	99.9

B. *Thoriumborat.* $Th_3(BO_3)_4$. a) *Wasserfrei.* — Konnte durch Zusammenschmelzen von B_2O_3 mit ThO_2 nicht dargestellt werden. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 225). — Man versetzt nach und nach wss. $Th(NO_3)_4$ mit h. Borax-Lsg., bis der entstehende Nd. ungelöst bleibt, filtriert, wäscht und trocknet auf Thon bei 400° bis 500°. — Amorph, sehr hart. Unbeständig. Durch h. W. zersetzt. G. KARL (*Z. anorg. Chem.* **68**, (1910) 60).

			KARL	
ThO_2	85.00	84.56	85.27	85.57
B_2O_3	15.00	15.40	14.48	14.59
$3ThO_2,2B_2O_3$	100.00	99.96	99.75	100.16

b) *Wasserhaltig.* — Man fällt Th-Salz-Lsgg. durch Borax. Weißer flockiger Nd. Unl. in W. und wss. Borsäure. J. J. BERZELIUS (*Pogg.* **16**, (1829) 411).

THORIUM UND KOHLENSTOFF.

I. Thoriumkarbide. a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Siehe Darst. (11) auf S. 84. — Th mit 2 % C besitzt gute elektrische Leitfähigkeit; die M. schrumpft (in Metallfaden-Glühlampen) stark zusammen, weil das Karbid sehr unbeständig ist. C. R. Böhm (*Chem. Ztg.* **31**, 1037; *C.-B.* **1907** II, 1715). — [S. a. Greenwood, S. 109 oben.]

b) ThC_2. — 1. Man behandelt 72 g ThO_2 und 6 g C mit 900 Amp. und 50 Volt 4 Minuten lang. H. Moissan u. Étard (*Compt. rend.* **122**, (1896) 576; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 427; *C.-B.* **1896** I, 834; **1897** II, 1138; *J. B.* **1897**, 689). [Über B. neben Th s. a. S. 90.] — 2. Man preßt ein inniges Gemenge von ThO_2 und feinst gesiebter Zuckerkohle in kleine Scheibchen und unterwirft diese in einem geschlossenen Apparat der Einw. des elektrischen Flammenbogens unter langsamem Durchleiten von CO_2. L. Troost (*Compt. rend.* **116**, 1229; *C.-B.* **1893** II, 191). — 3. Man erhitzt 5 kg wasserfreies $Th(SO_4)_2$ mit 8.5 kg gemahlener Retortenkohle im elektrischen Ofen (Wechselstrom von 65 Volt und 1000 Amp.) [Einrichtung des Ofens siehe im Original] drei Stunden lang. Die M. schm. nur teilweise unter Entw. von weißen Dämpfen. Die Temp. steigt so hoch, daß der Chamottedeckel des Ofens an seiner unteren Fläche zu schm. beginnt. E. Kunheim (*Üb. d. Einw. d. Lichtbog. auf Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin* **1900**). — Nach (1) homogene gut geschm. M. mit kristallinischem Bruche. U. Mk kleine gelbe durchsichtige Kristalle, vermischt mit etlichen Graphitlamellen. $D.^{18}$ 8.96. Moissan u. Étard. Nach (2) geschm. metallische M. $D.^{15}$ 10.15. Troost. Nach (3) spröder schwarzer Klumpen, der beim Zerschlagen in gelbe Stücke (von schwefelkiesartigem Aussehen), die sehr schnell an der Luft anlaufen, zerspringt. Nach dem Zerreiben im Achatmörser bronzefarbenes Pulver. D. 8.25. E. Kunheim. — Beim Schmelzen mit ThO_2 entsteht Th [vgl. S. 90]. Troost. Schm. KNO_3, $KClO_3$ und K_2CO_3 wirken unter Feuererscheinung. Entwickelt mit k. W. ein Kohlenwasserstoff-Gemenge von 47.05 % bzw. 48.44 % Acetylen, 31.06 bzw. 27.69 Methan, 5.88 bzw. 5.64 Aethylen mit H (16.01 bzw. 18.23 %); daneben entsteht eine kleine Menge fl. und fester C-Verbb. Konz. Säuren wirken nicht ein, wohl aber verd. Moissan u. Étard. Verändert sich an feuchter Luft allmählich unter starkem Aufblähen. Wird durch W. zersetzt unter B. von H und stark riechenden Kohlenwasserstoffen. Troost. Schwillt beim Befeuchten unter starker Wärmeentwicklung auf und zerfällt zu einem staubigen deutlich mit Graphit (etwa 7 %) durchsetzten dunklen Pulver. Eine Gasentwicklung findet nicht statt, auch nicht beim Übergießen mit Essigsäure. Dagegen gibt HCl sowohl als sd. W. stürmische Entw. von Kohlenwasserstoffen, denen etwas H_2S (aus entstandenem Sulfid) beigemengt ist. Kunheim.

	Berechnet von Kunheim	nach Moissan u. Étard (1)		Troost (2)			Kunheim (3)
Th	90.60	89.70	89.53	90.5	91.8	90.9	90.43
C	9.40	10.30	10.45	9.5	8.2	9.1	
ThC_2	100.00	100.00	100.00	100.0	100.0	100.0	

90.43 wurde nach Abzug des beigemengten Graphits ber. Kunheim.

II. Thorium, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Thoriumkarbonate.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — S. a. Darst. (1) und (4) auf S. 82. — $Th(OH)_4$ absorbiert CO_2 aus der Luft. Aus wss. Thorium-Lsgg. fällen Alkalikarbonate unter Entw. von CO_2 ein basisches Salz, das sich nicht in wss. CO_2 löst. Berzelius. — Na_2CO_3 fällt aus Thoriumsalz-Lsgg. Thoriumkarbonat. L. in k.

und h. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$. L. in k. konz. Alkalikarbonat-Lsg., durch Kochen wieder vollständig gefällt. Unl. in Natriumcitrat oder -tartrat. L. in verd. Säuren, selbst in Weinsäure. Die Lsg. in Na_2CO_3 wird bei Zimmertemp. durch NaOH, nicht durch Na_2HPO_4, NaFl oder Proteide gefällt. T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 427). — Die durch Behandlung des in W. verteilten $Th(OH)_4$ mit CO_2 dargestellte Verb. enthält 81.48% ThO_2. CHYDENIUS. Der mit nicht überschüssigem Na_2CO_3 erhaltene Nd. bildet nach dem Trocknen glasige Stücke mit 81.83% ThO_2, 7.33 CO_2, CHYDENIUS; mit 82.8 ThO_2, 8.68 CO_2. CLEVE.

b) *Thoriumbikarbonat*(?). — $NaHCO_3$ gibt mit Lsgg. von Thoriumsalzen einen Nd. — Wl. in h. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$. SOLLMANN u. BROWN.

B. *Thoriumacetate.* a) *Basisch.* $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. — Man kocht die Lsg. eines Thoriumsalzes mit Natriumacetat, filtriert und wäscht den körnigen Nd. — Blendend weißes Kristallpulver. Fast unl. in W.; ll. in konz. Mineralsäuren und in Eisessig. L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 690).

			HABER	
ThO_2	65.67	65.27	65.07	
$C_2H_4O_2$	29.85			29.40
H_2O	4.48	4.402		
$ThO_2,2C_2H_4O_2,H_2O$	100.00			

b) *Normal.* $Th(C_2H_3O_2)_4$. — 1. $Th(OH)_4$ löst sich in nicht zu konz. Essigsäure völlig. Man verdunstet und trocknet bei 100°. J. J. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 54). Man löst $Th(OH)_4$ in Essigsäure, dunstet die anfänglich trübe, allmählich klar werdende Fl. entweder auf dem Wasserbade oder bei gewöhnlicher Temp. ab und trocknet über Schwefelsäure. P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874), Nr. 6, 15). Man verdunstet die trübe, schleimige und kleisterartige M., die aus $Th(OH)_4$ und verd. Essigsäure oder $Th(CO_3)_2$ mit überschüssigem konz. Essig (in dem sich nur wenig löst, während der Rest zu einem Pulver zerfällt) entsteht, bei gelinder Wärme ganz oder beinahe bis zur Trockne. Die Abscheidung wird getrocknet. BERZELIUS (*Pogg.* **16**, (1829) 413). — 2. Aus $ThCl_4$ und Essigsäure. CHYDENIUS. — Weiße feine mkr. Kristalle, CLEVE; feine nadelförmige Kristallgruppen, CHYDENIUS; milchweiße amorphe schwere Masse. BERZELIUS. L. in etwa 26 T. W. von gewöhnlicher Temp., CLEVE; kaum ein wenig l. in W.; daher läßt sich so Th von den andern Erdmetallen, deren Acetate in Lsg. bleiben, trennen; beim Waschen des Rückstands muß man NH_4Cl zum W. fügen, sonst geht die Fl. durch suspendiertes Aluminiumacetat milchig durchs Filter. BERZELIUS. Unl. in W.; wl. in verd. Essigsäure. CHYDENIUS. —

	Berechnet von CLEVE		CHYDENIUS Gefunden		CLEVE
ThO_2	56.59	56.89	56.63	56.88	57.08
C			20.55	19.99	
H			2.53	2.48	

C. *Thoriumoxalate.* a) *Normal.* $Th(C_2O_4)_2,xH_2O$. — S. a. unter Abschnitt IIIb auf S. 80ff.

α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Vgl. a. β). — 1. Man mischt in Lsg. Thoriumsalze mit Oxalsäure, BERZELIUS, CLEVE (23), oder l. Oxalaten. CLEVE. Der Nd. läuft leicht durch das Filter. Dies kann durch Zusatz von Oxalsäure-Lsg. verhindert werden. BERZELIUS; CLEVE. Die Zus. der auf verschiedene Weise erzeugten Fällungen ist verschieden. Erwärmt man die Th-Lsg. vor dem Zusatz der Oxalsäure, so scheidet sich ein Gemenge von Oxyd und Oxalat in wechselnden Verhältnissen aus. Erwärmt man erst nach Zusatz der Oxalsäure, so erhält man ein Oxalat von normaler Zus. C. GLASER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 213). Man trocknet im Exsik-

kator, CLEVE; bei 100°. J. J. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 53). — 2. Man zers. Ammonium- oder Kaliumthoriumoxalat durch HCl oder HNO_3. [Näheres siehe S. 84 unten, S. 85 oben und bei Th und K.] [Vgl. aber unten b^2, α).] — 3. Aus $6Th(NO_3)_4,Th(C_2O_4)_2,48H_2O$ [s. S. 164]. O. ANGELUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) I, 527). — Weißer voluminöser Nd., der schnell zu einem schneeweißen feinen Pulver zusammensinkt. BERZELIUS; CLEVE. Weiße kristallinische Masse. ANGELUCCI. Unl. in Wasser, BERZELIUS, CHYDENIUS, CLEVE; etwas l. in angesäuertem. BERZELIUS; CLEVE. 1 T. löst sich in 13554 T. W., das 3.2 % HCl enthält. CLEVE. [Über Löslichkeit in HNO_3 s. unter $Th_2H_2(C_2O_4)_5,9H_2O$.] Kaum l. in verd. Mineralsäuren und in wss. Oxalsäure. CHYDENIUS. Von allen Oxalaten der seltenen Erdmetalle am schwersten löslich. R. J. MEYER u. H. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **68**, (1910) 407). L. in einer w. Lsg. von Ammoniumoxalat. BAHR (*Ann.* **132**, (1864) 231). Ll. in $(NH)_2C_2O_4$. Weder beim Verdünnen, Erkalten, Eindampfen, R. BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1875) 379), noch bei langem Stehen entsteht (zum Unterschiede von den Oxalaten der seltenen Erdmetalle) ein Niederschlag. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **1902**, 301). Weniger l. in Ammoniumoxalat als Zirkoniumoxalat. GLASER; JANNASCH (*Prakt. Leitf. z. Gewichtsanal.*, 2. Aufl., 430); M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 348; *C.-B.* **1908** I, 298). Ll. in w. konz. neutraler $K_2C_2O_4$-Lsg.; die Lsg. scheidet beim Erkalten ein durch W. zersetzbares Doppelsalz ab. CLEVE. Durch Schmelzen von Oxalat mit $NaNO_3$ konnte ein l. Salz nicht erhalten werden. T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* 18, (1907) 427).

	Berechnet von ANGELUCCI	CLEVE Gefunden nach (1)				ANGELUCCI Gefunden nach (3)	
ThO_2	59.45	59.46	59.49	59.32	59.49	59.74	59.70
C	10.81	10.72	10.74	10.70	10.75	10.71	10.69
H	0.90					1.01	1.12

Gef. 59.15, 59.37, 59.41, 59.65 % ThO_2. CHYDENIUS.

β) *Mit 6 Mol.* H_2O. — 1. Man säuert die Lsg. eines rohen Th-Präparats stark mit HNO_3 an, erhitzt zum Sieden und tropft, unter beständigem Rühren, Oxalsäure-Lsg. hinzu. Nach dem Klarwerden (wenn weiterer Oxalsäure-Zusatz keinen Wechsel mehr hervorruft) wird die h. Lsg. auf einmal abgegossen, der Nd. auf einer mit einem Filter bedeckten durchlöcherten Platinplatte gesammelt und mit w. W., das etwas HNO_3 enthält, und endlich mit sehr verd. k. Oxalsäure gewaschen. Man behandelt 1 T. (1 Mol.) der Verb. bei 100° mit 2 T. W. und 0.96 T. Ammoniumoxalat ($3^1/_2$ Mol.) (war das $Th(C_2O_4)_2$ bei höherer Temp. getrocknet, so für 1 T. ThO_2 1.88 T. Ammoniumoxalat und 4 bis 5 T. W.), hält einige Zeit auf 100°, fügt ziemlich viel W. hinzu, läßt die Fl. sich abklären, saugt ab, konz. die Lsg. beträchtlich durch Kochen, erhitzt auf dem Wasserbad und fügt allmählich HNO_3 hinzu, bis sich keine Gasblasen mehr entwickeln und β) sich als schweres kristallinisches sandiges Pulver absetzt. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 983). — 2. Man wandelt unreines $Th(NO_3)_4$ in Sulfat um, behandelt letzteres mit einer gesättigten Lsg. von Na_2SO_4 in solchen Verhältnissen, daß in 100 T. Lsg. 4 T. $Na_2Th(SO_4)_3$ enthalten sind, fällt $Th(OH)_4$ durch NH_3, löst nach dem Waschen in HCl, kocht, tropft Oxalsäure-Lsg. unter ständigem Rühren hinzu, sammelt in der Hitze und wäscht mit h. Wasser. BRAUNER (a. a. O., 952). — Die Dampfspannung beträgt nach E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 120):

%-Gehalt der Schwefelsäure an H_2SO_4		10	20	30	40	50	60	70	80	90	97
Zeit in Tagen		4	4	14	20	20	30	40	60	60	60
Gewichts-Verluste in	% H_2O	0.04	0.35	0.76	1.18	1.54	1.89	2.50	14.16	14.43	14.42
	g-Mol. H_2O	0.01	0.10	0.22	0.34	0.44	0.54	0.72	4.06	4.14	4.14

— Gef. nach (1) 51.09% ThO_2, 27.78 C_2O_3, 21.13 H_2O (ber. 51.19, 27.88, 21.13). B. BRAUNER (a. a. O., 984). Gef. 21.21% H_2O (ber. 20.93). E. LÖWENSTEIN (a. a. O., 116).

b) *Sauer.* b[1]) *Allgemeines.* — Lsgg. von Th werden in der Hitze durch $(NH_4)_2C_2O_4$ nicht gefällt, sondern erst beim Abkühlen, bei großem Überschuß an $(NH_4)_2C_2O_4$ auch dann nicht. Im Nd. ist ein Überschuß von Oxalsäure vorhanden. HCl fällt bei großem Überschusse quantitativ; auch hier ist die Zus. des Nd. nicht die des normalen Oxalats. GLASER.

b[2]) *Bestimmte Verbindungen.* — Die Angaben von GLASER entbehren der genügenden Begründung. Seine Analysen-Ergebnisse sind zufällige. [Zahlenangaben im Original.] BRAUNER (a. a. O., 977).

α) $Th_2H_2(C_2O_4)_5,9H_2O$. — Konstitution: BRAUNER (a. a. O., 981). — 1. Am besten fügt man eine wss. (10%ige) Lsg. von Oxalsäure zu einer Lsg. von Ammoniumthoriumoxalat in wss. $(NH_4)_2C_2O_4$, wäscht den Nd. mit verd. wss. Oxalsäure, W. und A. und trocknet, gut bedeckt, an der Luft. BRAUNER (a. a. O., 977, 981). — 2. Man fällt Ammoniumthoriumoxalat-Lsg. (mit starkem Überschuß an $(NH_4)_2C_2O_4$ dargestellt) mit HCl [s. a. unter a, α)]. C. GLASER (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 25). — Erhitzt man die Verb. mit konz. HNO_3 auf dem Wasserbad, so wird zunächst die überschüssige Oxalsäure oxydiert, dann das gebildete $Th(C_2O_4)_2$ in einen schweren kristallinischen sandigen Nd. verwandelt, der der Wrkg. von HNO_3 bei 100° gut widersteht. Um $Th(C_2O_4)_2$ in die 1. Form überzuführen, ist beträchtlich langes Kochen mit konz. HNO_3 notwendig. BRAUNER.

			BRAUNER		
$2ThO_2$	528.90	49.47	48.99	49.23	
$5C_2O_3$	360.10	33.68	33.44	33.40	33.42
$10H_2O$	180.16	16.85			
$2ThO_2,5C_2O_3,10H_2O$	1069.16	100.00			

Man erhält nach (2) ein Gemenge von normalem und saurem Oxalat. Gef. bei Fällung aus fast sd. Lsg. 50.89 bzw. 50.96% ThO_2; aus lauwarmer 50.89 bzw. 50.92% ThO_2; aus kalter 51.77% ThO_2; wenn nach der Fällung längere Zeit zum Sieden erhitzt worden war, 52.59% ThO_2. Das Mol.-Verhältnis wird ber. zu $ThO_2 : H_2C_2O_4 : H_2O$ = 264.4 : 217.7 : 52.1 (Summe 534.2 × n). Ber. für $^1/_5[Th_5H_4(C_2O_4)_{12},25H_2O]$: 534.4, für $^1/_2[Th_2H_2(C_2O_4)_5,9H_2O]$: 534.4. Die zweite Formel ist wohl die richtigere. GLASER.

β) $ThH_2(C_2O_4)_3,2H_2O$(?). — Diese Zus. scheint [vgl. a, α)] der durch HCl aus einer Lsg. in überschüssigem Ammoniumoxalat gefällte Nd. zu haben. — Gef. (ThO_2 = 264.4) β) = 534.4 statt $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ = 444.4. Das Plus von 90 entspricht genau dem Gewicht von 1 Mol. Oxalsäure. GLASER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 215).

D. *Thoriumtartrate.* — Thoriumsalze werden bei Ggw. von Weinsäure durch NH_3 nicht gefällt. BERZELIUS. [S. a. S. 100.]

a) *Basisch.* α) $ThO_2,2Th(H_4C_4O_6)_2$. α[1]) *Wasserfrei.* — Neutrale Th-Lsg. gibt mit Weinsäure einen gallertartigen Nd., der nach dem Trocknen [wohl bei 100°] gummiähnlich erscheint. — Gef. 60.57% ThO_2. J. J. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 54).

α[2]) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Das Filtrat von α[1]) gibt beim Verdunsten gleichfalls eine Fällung. Man trocknet bei 100°. — Weißes lockeres Pulver. — Gef. 14.12% C, 1.63 H. CHYDENIUS.

α[3]) *Mit 20 Mol. H_2O.* *Bzw.* $Th[ThO(H_4C_4O_6)_2]_2,20H_2O$. *Thoriumsalz der Thoriumdiweinsäure.* — Durch Einw. äqu. Mengen $Th(NO_3)_4$ auf eine Lsg. von normalem Kaliumtartrat [im Original steht KNO_3]. — Gef. 41.85% Th, 3.21 H, 11.14 C (ber. 41.46, 3.34, 11.42). A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 445).

β) $Th(OH)_4,2Th(H_4C_4O_6)_2$. β[1]) *Wasserfrei.* — Man trocknet β[3]) bei 105°. KAUFFMANN (*Zur Kenntn. einig. neuer Th-Salze, Dissert., Rostock* **1899**, 43).

	Berechnet		KAUFFMANN Gefunden	
ThO_2	58.40	58.59	58.35	
H	1.47		1.49	1.48
C	14.16	14.17	14.37	

β[2]) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man erhitzt die von α[1]) abgegossene Fl. und trocknet den Nd. über H_2SO_4. — Weiße Flocken, nach dem Trocknen leichtes Pulver. Verliert bei 100° 5 Mol. H_2O (gef. 6.79%, ber. 6.20). — Gef. 54.63% ThO_2, 2.46 H, 13.45 C (ber. 54.96, 2.07, 13.22). CLEVE (24).

β[3]) *Mit 22 Mol. H_2O.* *Bzw.* $[CH(OH)CO_2]_3Th(OH),[CH(OH)CO_2]_2Th(OH)_2,[CH(OH)CO_2]_3Th(OH),22H_2O$. — Man löst 25 g krist. Weinsäure in h. W., gießt allmählich eine Lsg. von 50 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$ hinzu, filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet auf Thon. — Fein kristallinisch. Wird bei 105° wasserfrei. Weder aus W. noch aus anderen Lösungsmitteln umkristallisierbar. — Gef. 22.07 bzw. 22.35% H_2O (ber. 22.60). [Weitere Analyse s. unter β[1]).] O. KAUFFMANN.

γ) $ThO_3,H_6C_4O_6$. *Bzw.* $Th(OH)_2H_4C_4O_7$. — Man erhitzt $ThCl_4$-Lsg. mit Weinsäure und trocknet den Nd. bis zur Gewichtskonstanz. — Weiße Flocken. L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 694).

	Berechnet für $Th_3(OH)_4H_4C_4O_6$	Berechnet für $Th(OH)_2H_4C_4O_7$		HABER Gefunden	
ThO_2	54.96	63.77	63.78	61.74	
H	2.07	1.45		1.39	1.266
C	13.22	11.59		13.55	13.39

b) *Normal.* — Bleibt zurück, wenn man $Th(OH)_4$ mit zum Lösen ungenügender Menge Weinsäure behandelt. — Weiße Flocken. Langsam und teilweise l. in NH_3. BERZELIUS.

c) *Sauer.* — Ist in der bei Darst. von b) erhaltenen Lsg. vorhanden, die mehr sauer als herb ist, und durch NH_3 nicht gefällt wird. Sie gibt beim Abdampfen Kristalle, die durch A. in b) und eine l. noch saurere Verb. zerfallen. BERZELIUS.

E. *Thoriumacetylacetonat.* $Th[CH(CO.CH_3)_2]_4$. — 1. Man suspendiert gereinigtes $Th(OH)_4$ in verd. A., behandelt mit Acetylaceton, verdampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, nimmt mit Chloroform auf und verdunstet die Lsg. langsam. G. URBAIN (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 348) [URBAIN (1)]. — 2. Ebenso leicht durch doppelte Umsetzung von Natriumacetylacetonat mit einem Th-Salz. Die Fl. wird mit Chloroform behandelt, das dann abdestilliert wird. URBAIN. Man löst den Hydroxyd-Nd., der durch NH_3 in der Lsg. der aus Thorit erhaltenen Oxalate in $(NH_4)_2C_2O_4$ entstanden ist, in HNO_3, entfernt die überschüssige Säure durch Verdampfen zur Trockne, löst in wenig W., fügt frisch bereitetes Natriumacetylacetonat hinzu, trocknet den Nd. über H_2SO_4, löst durch Chloroform die Verb. E.) heraus und krist. mehrmals um. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 211). [URBAIN (2).] — 3. Man löst 20 g Thoriumnitrat in 150 g W., fügt 20 g frisch destilliertes, in möglichst wenig NH_3 und W. gelöstes Acetylaceton

zu, fällt mit möglichst wenig NH_3 und krist. aus A. um. W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1903) 336). — Monokline Kristalle, aus Ae. oder Chloroform längliche Prismen, aus Äthylenbromid mkr. URBAIN (1). Farblose schiefe Prismen. BILTZ. Nicht isomorph mit den Acetylacetonaten der anderen Erdmetalle. URBAIN (2). Mol.-Gew., kryoskopisch gef. 630 (ber. 628.4). Schmp. 171° bis 172°. URBAIN (1). Schmp. 171°. BILTZ. Läßt sich (zum Unterschiede von den Acetylacetonaten der anderen Erdmetalle) in der Leere, allerdings unter teilweiser Zers., destillieren. URBAIN (2). — Wl. in W. L. in den meisten organischen Mitteln; sll. in A. und in Chloroform, weniger in Ae. und in Äthylenbromid. URBAIN (1). Addiert in alkoh. Lsg. NH_3 und Anilin [s. S. 164]. BILTZ. — Gef. 37.09% Th, 37.75 C, 4.54 H, zusammen 79.38 (ber. 36.98, 38.19, 4.45, 79.62). URBAIN (1).

III. Thorium, Kohlenstoff und Stickstoff. A. *Thoriumcyanid.* — KCN fällt aus Th-Salzen teilweise $Th(OH)_4$. — [Über $Pt_2Th(CN)_8,16H_2O$ siehe unter Th und Pt.]

B. *Ammoniumthoriumkarbonate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — $Th(OH)_4$, Thoriumkarbonat und die basischen Salze lösen sich in verd., reichlicher in konz. wss. Ammoniumkarbonat. BERZELIUS. [S. a. S. 101 unten und S. 102 oben.]

b) $(NH_4)_2Th(CO_3)_3,6H_2O$. — $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. wird unter Einleiten von CO_2 mit $Th(OH)_4$ gesättigt und die filtrierte Lsg. mit A. gefällt. — Mikrokristallinisches Pulver. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 436).

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
NH_4	6.47	7.03	7.22
Th	41.77	41.34	40.52
CO_3	32.35	32.40	

C. *Ammoniumthoriumoxalate.* — Über Löslichkeit von $Th(C_2O_4)_2$ in $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. siehe S. 84 u. 159.

a) $(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5,7H_2O$. – Konstitution im Original. — Man löst 29.324 g (1 Mol.) $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ in 24.55 g (3 Mol.) $(NH_4)_2C_2O_4$ und etwa 900 ccm W. Nach einigen Tagen wird die klare Fl. trübe, nach mehreren Monaten wird der weiße kolloide Nd. kristallinisch. Dieser Nd. wird nach 15 Monaten auf einem Filter gesammelt, dreimal mit kleinen Mengen von W. sehr schnell gewaschen und bei 30° getrocknet. Ausbeute 5.65 g. — Weiße weiche glatte Fasern von seidigem Glanz; u. Mk. nadelscharfe, wahrscheinlich monokline Kristalle und Platten. Wird beim Erhitzen im Platintiegel zers.; bei höherer Temp. hinterbleibt reines weißes ThO_2. — Gef. 4.41% $(NH_4)_2O$, 49.47 ThO_2, 33.67 C_2O_3 (ber. 4.88, 49.56, 33.74). B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 980).

b) $(NH_4)_4Th(C_2O_4)_4$. *Bzw.* $Th(C_2O_4NH_4)_4$. — Ist ein komplexes Salz, und zwar das *Ammoniumsalz der Thoriumoxalsäure.* BRAUNER (a. a. O., 956).

α) *Wasserfrei.* — Aus δ) [s. dort] über P_2O_5. BRAUNER.

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — 1. Man kocht 13.64 g (1 Mol.) $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ mit 11.94 g $(NH_4)_2C_2O_4$ in wss. Lsg., bis keine weitere Verminderung des Nd.-Vol. mehr bemerkt werden kann, dekantiert die klare Fl. vom unl. kolloiden Nd. (eine Filtration läßt sich nicht ausführen) und läßt verdunsten. — 2. Aus δ) [s. dort] beim Stehen an der Luft. — Kann nicht durch Umkristallisieren aus W. gereinigt werden, da es durch Hydrolyse teilweise in einen weißen kolloiden Nd. und $(NH_4)_2C_2O_4$ getrennt wird. 100 T. W. halten 90.3 T. von β) in Lsg., doch müssen 9.3 T. (1/2 Mol.) $(NH_4)_2C_2O_4$

gegenwärtig sein, um die Zers. durch das W. zu verhindern. Gibt leicht übersättigte Lsgg. [Näheres im Original, 959]. — Es wurden 4 verschiedene Kristallanschüsse erhalten. — 1. Gef. 30.13 % $(NH_4)_2O$, 9.57 ThO_2, 47.68 C_2O_3, 12.62 H_2O, woraus das Mol.-Verhältnis sich wie $16(NH_4)_2O : ThO_2 : 18C_2O_4 : 19H_2O$ ber. — 2. Gef. 15.59 (aus der Diff. von 100 ber. 16.09) % $(NH_4)_2O$, 32.46 ThO_2, 39.87 C_2O_3, 11.48 H_2O (ber. für $2^1/_2(NH_4)_2O,ThO_2,4^1/_2C_2O_3,5^1/_2H_2O$: 15.94, 32.33, 39.62, 12.11). — 3. Gef. 15.57 (aus der Diff. von 100 ber. 16.65) % $(NH_4)_2O$, 33.91 ThO_2, 40.47 C_2O_3. 9.97 H_2O (ber. für $2^1/_3(NH_4)_2O,ThO_2,4^1/_3C_2O_3,4^1/_3H_2O$: 15.68, 34.07, 40.20, 11.05). — 4. Gef. 15.53 (aus der Diff. von 100 ber.) % $(NH_4)_2O$, 33.49 ThO_2, 40.74 C_2O_3, 10.24 H_2O (ber. für $2^1/_2(NH_4)_2O,ThO_2,4^1/_2C_2O_3,4^1/_2H_2O$: 16.30, 33.06 40.51, 10.13). — Bei Vergleichung der Ergebnisse unter 2. bis 4. zeigt sich, daß ein mit verschiedenen Mengen von Ammoniumoxalat verunreinigtes Ammoniumthoriumoxalat vorliegt. Zieht man von 3. oder 4. $^1/_2$ oder $^1/_3$ Mol. $(NH_4)_2C_2O_4,H_2O$ ab, so erhält man die obige Formel. BRAUNER (a. a. O., 954).

γ) *Mit 5 und mit 6.5 Mol. H_2O.* — Aus 1. und 2. unter β) erhält man ein Salz mit 5 Mol. H_2O, aus Verb. c) eins mit $6^1/_2$ Mol. beim Abziehen von 1 Mol. Ammoniumoxalat. BRAUNER.

δ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man mischt 64.8 g (1 Mol.) $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ mit 46.5 g ($2^1/_2$ Mol.) krist. $(NH_4)_2C_2O_4$, kocht mit 100 ccm W., verd. die trübe Fl. mit viel W., saugt nach dem Klarwerden die Hälfte der Fl. ab, verdampft sorgfältig zur anfänglichen Konz., sodaß beim Abkühlen der größte Teil des Salzes auskristallisiert (gef. 20.32 % $(NH_4)_2O$, 25.66 ThO_2, 42.59 C_2O_3, 11.43 H_2O, woraus sich die Formel $[2(NH_4)_2O,C_2O_3,ThO_2,2C_2O_3,4H_2O],2[(NH_4)_2O,C_2O_3.H_2O]$ ergibt), läßt die dichte Mutterlauge (deren Vol. etwa 20 bis 30 ccm ist) stehen, nachdem man sie sorgfältig von den Kristallen abgefüllt hat, wiederholt die letzte Operation, so oft sich Kristalle ausscheiden, preßt und trocknet zwischen Filtrierpapier. — Schöne stark glänzende mehrere mm lange Kristalle. Wird an der Luft, selbst im geschlossenen Schiffchen, bald matt (weshalb eine kristallographische Untersuchung unterblieb). Ist ziemlich unbeständig und wandelt sich an der Luft in β) um. Nach 23 Tagen betrug der Gew.-Verlust 6.82, nach 50 Tagen 6.96 %; dann fand keine Gewichtsabnahme mehr statt (13 Monate) (ber. für 3 Mol. H_2O: 6.90). Verliert über P_2O_5 fast sämtliches H_2O. Gef. in 9 Tagen 15.80 % (ber. für 7 Mol. H_2O: 16.11). An der Luft wurden dann in 9 Tagen nur 1.48 % H_2O wieder aufgenommen. Verliert beim Erhitzen auf 127° noch kein Ammonium; erst bei 150° findet teilweise Zers. statt, die bei höheren Tempp. vollständiger wird. — Mit W. erfolgt Hydrolyse unter B. eines weißen Nd. In der Lsg. vermindert sich, beim Wachsen des Gehaltes an $Th(C_2O_4)_2$ und unter Konstantbleiben desjenigen an $(NH_4)_2C_2O_4$, die absolute Menge $Th(C_2O_4)_2$ allmählich. [Fernere Angaben über das Gleichgewicht der Verb. mit W. siehe im Original, vgl. a. unter β). Auch wegen der Löslichkeit in H_2SO_4 sei auf das Original verwiesen.] Die Einw. von Säuren auf Lsgg. der Verb. ist ganz von den Fällungsbedingungen abhängig. Über die Einw. von Oxalsäure siehe unter C,b²,α), auf S. 160. BRAUNER (a. a. O., 956).

			BRAUNER			
$2(NH_4)_2O$	104.29	13.32	13.39		13.37	
ThO_2	264.45	33.78	33.81	33.80	33.77	33.32
$4C_2O_3$	288.08	36.79	36.89	37.11	36.88	37.15
$7H_2O$	126.11	16.11	16.11	15.96	16.04	16.17
$2(NH_4)_2O,ThO_2,4C_2O_3,7H_2O$	782.93	100.00	100.20		100.06	

c) $(NH_4)_6Th(C_2O_4)_5,7^1/_2H_2O$. — Man erhitzt $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ mit W. zum Sieden und fügt $(NH_4)_2C_2O_4$ in kleinen Anteilen zu, bis etwa die Hälfte des $Th(C_2O_4)_2$ gelöst ist, läßt erkalten, filtriert, konzentriert, bis beim Erkalten sich Kristalle bilden (die aus nur mit wenig Th verunreinigtem $(NH_4)_2C_2O_4$ bestehen), trennt die Lsg. noch h. von diesen, läßt stehen und trocknet die Verb. an der Luft. Die Kristalle sind schwer von der Mutterlauge zu trennen. —

Kristallinische M. von hexagonalen, wahrscheinlich monoklinen Platten. — Gef. 16.74% $(NH_4)_2O$, 28.75 ThO_2, 39.79 C_2O_3, 14.54 H_2O, Summe 99.82 (ber. 17.08, 28.87, 39.30, 14.75). BRAUNER (a. a. O., 953).

D. *Ammoniumthoriumtartrate.* — Darst. analog derjenigen der K-Salze [S. 173]. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 443, 439).

a) $(NH_4)_2(ThO)H_2C_4O_6,4H_2O$.

b) $(NH_4)_2(ThO)(H_4C_4O_6)_2,3H_2O$.

	a) Berechnet	ROSENHEIM SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		b) Berechnet	ROSENHEIM SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden
NH_4	7.17	6.95	6.83	5.67	5.73
Th	46.26	45.82	45.62	36.60	35.88
H	3.58	3.20	3.26	3.47	3.84
C	9.55	10.02	9.72	15.14	15.88

E. *Thoriumacetylacetonat-Ammoniak.* $Th[CH(CO.CH_3)_2],NH_3$. — Man leitet in eine alkoh. Lsg. von Thoriumacetylacetonat trocknes NH_3. Ausbeute nahezu quantitativ (1.29 g aus 1.27 g Thoriumacetylacetonat). Nach II, E.) (S. 162 oben) entsteht keine Additions-Verb. — Feine weiße Prismen, von rechtwinkliger Begrenzung (deutlicher Unterschied gegen Thoriumacetylacetonat). Weniger l. in A. als Thoriumacetylacetonat. — Gef. 1.52 bzw. 1.60% NH_3 (ber. 1.34). W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1903) 337).

F. *Thoriumnitratoxalat.* $6Th(NO_3)_4,Th(C_2O_4)_2,48H_2O$. — Aus konz. Lsg. (D. 2.25 bis 2.30) von 5 kg $Th(NO_3)_4$ in einer 3 l-Flasche entwickelt sich in kurzem, zuerst langsam, allmählich intensiver, Gas. Nach 6 Monaten beginnen sich in der Lsg., (von einer beträchtlichen Menge von Gaskügelchen umgebene) Kristalle zu bilden. Nach einem Jahr nahm die Kristallisation nicht mehr zu. Die Kristalle werden unter reduziertem Druck abfiltriert und auf Papier zum Trocknen ausgebreitet. Ausbeute etwa 700 g. — Nadelförmige Kristalle. Sll. in W. Aus der wieder erwärmten Fl. krist. $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ [s. S. 159 oben] als weiße mikrokristallinische M., die frei von HNO_3 ist, aus. — Gef. 10.98 bzw. 10.75% nach dem Erwärmen unl. ausfallender Nd., 45.80 bzw. 45.70 ThO_2, 34.75 bzw. 35.04 und 35.15 bzw. 35.15 NO_3, 20.34 bzw. 20.53 H_2O. Aus diesen Zahlen ber. sich als gef. 68.48% $Th(NO_3)_4$ aus den Zahlen für NO_3, 71.50 $Th(NO_3)_4$ aus den Zahlen für ThO_2 (abzüglich des zum Oxalat gehörigen Teils (6.41)), 9.88 (10.75—0.87 C, abzüglich $2H_2O$) $Th(C_2O_4)_2$, 20.53 H_2O (ber. 69.36, 9.82, 20.80). Der C rührt von Verunreinigungen des $Th(NO_3)_4$ durch die zur Trennung von den andern Erden benutzten organischen Säuren her. O. ANGELUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **18** (1909) I, 526).

IV. Thorium, Kohlenstoff und Schwefel bzw. **Chlor.** A. *Thoriumrhodanid.* — Beim Abdunsten einer Lsg. von $Th(OH)_4$ in HSCN entsteht eine nichtkristallinische sirupartige M. — Beim Verdunsten der mit $Hg(CN)_2$ gemischten Lsg. erhält man zunächst $Hg(CN)_2,Th(OH)_3SCN,(H_2O?)$, dann $3Hg(CN)_2,Th(OH)(SCN)_3,12H_2O$ [s. diese]. P. T. CLEVE (12).

B. *Thoriumchloridoxalat.* $ThCl_4,3Th(C_2O_4)_2,20H_2O$. — Man verdampft h. eine Lsg. von Thoriumoxalat in konz. HCl, trennt von der Mutterlauge und krist. aus HCl um. — Sehr gut krist. Sehr beständig, beliebig oft aus HCl umkristallisierbar. Verliert bei 110° 2 Mol. H_2O (gef. 3.50%, ber. 3.67). Durch W. sofort zu unl. $Th(C_2O_4)_2$ und in Lsg. bleibendem $ThCl_4$ zers. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1574; *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 492).

V. Verbindungen von Thoriumsalzen mit organischen Stoffen. A. *Von Thoriumnitrat.* a) *Mit Äthylaminnitrat.* $2(C_2H_5)_2NH.HNO_3,Th(NO_3)_4,4H_2O$. — Man dampft das wss. Gemisch der beiden Komponenten ein, läßt die sirupartige M. durch mehrtägiges Stehen im Eisschrank (anders nicht möglich) krist. und wäscht mit einem eiskalten Gemisch von Ae. und A. — Große rhombische Kristalle. Schm. sehr leicht. Sll. in W. und A. von gewöhnlicher Temp. — Gef. 18.02 % $(C_2H_5)_2NH$, 28.51 Th, 7.00 H_2O (ber. 17.72, 28.18, 8.73). A. Kolb (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 123).

b) *Mit Hexamethylentetraminnitrat.* — Von Melzer aus den Einzel-Verbb. in HNO_3 erhalten. — Weiße Kriställchen direkt oder durch Zusatz von A. — Mangels einer völligen Analyse ist kein Anhaltspunkt für die Zus. vorhanden; vielleicht 1 Mol. $Th(NO_3)_4$: 4 Mol. Hexamethylentetramin [oder 2 : 5? aus dem Original nicht deutlich ersichtlich]. Kolb (a. a. O., 126).

c) *Mit Pyridinnitrat.* $4C_5H_5N.HNO_3,Th(NO_3)_4$. — In die wss. Lsg. von 5 Mol. Pyridinnitrat trägt man 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ ein, dampft so lange ein, bis der Rückstand beim Erkalten erstarrt, verreibt diesen mit wenig abs. A., saugt ab und krist. aus abs. A. um. — Farblose spießige Blätter. Schm. zuerst beim Erhitzen und verpufft dann leicht. Schmp. 135°. Sll. in W. Swl. in k. Alkohol. — Gef. 25.18, 25.38, 25.14, 25.04, 25.16 % ThO_2; 41.25 N_2O_5 (ber. 25.21; 41.19). Kolb (a. a. O., 124).

d) *Mit Chinolinnitrat.* $4C_9H_7N.HNO_3,Th(NO_3)_4$. — Darst. analog c). — Gelbe, nach Behandlung mit Tierkohle farblose Spieße aus Alkohol. Schmp. 135°. — Gef. 20.97, 20.73, 20.27 % ThO_2; 34.56, 35.24 N_2O_5, (0.07 H_2O) (ber. 21.18; 34.6). Kolb.

B. *Von Thoriumsulfat.* a) *Mit Äthylaminsulfaten.* α) $(C_2H_5NH_2)_2.H_2SO_4,Th(SO_4)_2,4H_2O$. — Man versetzt die wss. Lsg. von 5 g Thoriumsulfat und 4.2 g Äthylaminsulfat mit A. bis zur Trübung und läßt kurze Zeit stehen. Mehrmaliges Waschen mit A. — Seidig glänzende Nadeln. Sll. in W. — Gef. 34.08 bzw. 34.05 % Th, 42.47 bzw. 42.51 SO_4, 10.2 H_2O (ber. 33.94, 42.07, 10.52). A. Kolb (a. a. O., 130).

β) $[(C_2H_5)_2NH]_2.H_2SO_4,Th(SO_4)_2,4H_2O$. — Man erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Lösung 5 g (1 Mol.) käufliches $Th(SO_4)_2,2H_2O$ mit einem Gemenge von 10 g einer 33 %ig. Diäthylamin-Lsg. (2 Mol.) und 14 ccm 2n.H_2SO_4, verdampft, nimmt den dickfl. Rückstand mit ganz wenig W. auf, stellt einige Tage in den Exsikkator, verreibt die sich abscheidende Kristallmasse mit A. und saugt ab. — Weiß. Ll. in W. — Gef. 19.2 bzw. 20.03 % $NH(C_2H_5)_2$, 31.26 bzw. 31.20 Th, 39.02 bzw. 39.05 SO_4, 10.04 H_2O (ber. 19.73, 31.37, 38.39, 9.72). Kolb (a. a. O., 129).

b) *Mit Phenylhydrazinsulfat.* $2(C_6H_5.N_2H_3)_2.H_2SO_4,Th(SO_4)_2$. — Man erwärmt 5 g $Th(SO_4)_2,2H_2O$ mit einer Lsg. von 5 g Phenylhydrazin in 25 ccm 2n.H_2SO_4 und etwas W., dampft die Lsg. etwas ein (bloßes Eindampfen gibt rote, später dunklere Kristalle), behandelt mit Tierkohle und versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit einer reichlichen Menge von abs. A. Dieses Umkristallisieren kann unter Umständen zwei- bis dreimal wiederholt werden. Die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen Thoriumsulfat ab, das beim Erkalten und völligen Verjagen des A. wieder in Lsg. geht. — Kleine, schwach gelbstichige Kristalle. Sehr beständig. Ll. in W. Die wss. Lsg. gibt unter besonderer Vorsicht und unter Vermeidung allzu langen und hohen Erhitzens blaßrote Kristallkrusten. In der Wärme scheint A. die Verb. zu spalten. Auch Ggw. von viel freier H_2SO_4 wirkt sehr ungünstig. —

Gef. 21.98 bzw. 22.04% Th, 37.10 bzw. 37.15 SO_4 (ber. 22.08, 39.49). KOLB (a. a. O., 131).

c) *Mit Pyridinsulfat.* α) *Unrein.* — Fein zerriebenes $Th(SO_4)_2$ wird in eine w. aus 2n. H_2SO_4 und Pyridin bereitete Lsg. von Pyridinsulfat eingetragen, und das Gemisch so lange unter Ersatz des verdampfenden W. erhitzt, bis sich $Th(SO_4)_2$ völlig gelöst hat. Es scheiden sich dann Kristallkrusten ab, in denen größere Kriställchen von Thoriumsulfat eingebettet sind, und die nach ihrem Gehalt an Th und an SO_4 5 Mol. H_2O zu enthalten scheinen. A. KOLB (a. a. O., 128).

β) $(C_5H_5N)_2.H_2SO_4,Th(SO_4)_2,4H_2O$. — In eine Lsg. von 3 Mol. Pyridinsulfat trägt man 1 Mol. fein zerriebenes $Th(SO_4)_2$ ein, erhitzt einige Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade bis zur völligen Lsg. (vorher wird das schwere Thoriumsulfat flockig und voluminös), konz. die filtrierte Lsg. so weit, daß sie beim Erkalten zu einem dicken Brei erstarrt, und zerreibt diesen, um überschüssiges Pyridinsulfat zu entfernen, wiederholt mit 96%ig. A. — Weißes zartes Pulver aus mkr. Blättchen. Sll. in W. unter Spaltung. Die wss. Lsg. zeigt das typische Verhalten einer $Th(SO_4)_2$-Lsg., da sie beim Erwärmen trübe wird und sich beim Abkühlen wieder klärt. — Gef. 30.66 bzw. 30.64% Th, 38.03 bzw. 38.05 SO_4, 9.82 bzw. 10.15 H_2O (ber. 30.89, 38.27, 9.56). KOLB.

d) *Mit Chinolinsulfat.* $(C_9H_7N)_2.H_2SO_4,Th(SO_4)_2,4H_2O$. — Darst., Aussehen und Eigenschaften analog c, β). — Gef. 27.16% Th, 33.58 bzw. 33.43 SO_4, 7.93 H_2O (ber. 27.27, 33.78, 8.44). KOLB (a. a. O., 129).

C. *Von Thoriumchlorid.* a) *Mit Alkohol.* $ThCl_4,4C_2H_5OH$. — Man kocht $ThCl_4$ am Rückflußkühler mit abs. A. und dampft die Lsg. ein. — Große prismatische sehr hygroskopische Kristalle. — Gef. 42.08% Th, 23.42 Cl (ber. 41.57, 25.45). A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 449).

b) *Mit Aceton.* $ThCl_4,2(CH_3)_2CO$. — Ein Überschuß von reinstem Aceton wird mit $ThCl_4$ am Rückflußkühler gekocht. — Prismatische Tafeln. — Gef. 46.78% Th, 27.70 Cl (ber. 47.30, 28.90). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 451).

c) *Mit Acetaldehyd.* $ThCl_4,2CH_3.COH$. — Versetzt man $ThCl_4$ mit Aldehyd, so tritt starke Erwärmung ein. Aus dem Filtrat kristallisieren weiße Nadeln. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 449).

d) *Mit Alkylaminen.* α) *Mit Methylamin.* $ThCl_4,4CH_3.NH_2$. — Man leitet den Dampf von Methylamin in eine äth. Lsg. von $ThCl_4$. — Gef. 46.71% Th, 28.32 Cl, 11.03 N (ber. 46.65, 28.48, 11.24). J. MERRITT MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 826).

β) *Mit Äthylamin.* $ThCl_4,4C_2H_5.NH_2$. — Eine äth. Lsg. von $ThCl_4$ gibt mit Äthylamin einen weißen Nd. — Gef. 41.58% Th, 25.12 Cl, 9.92 N (ber. 41.94, 25.60, 10.10). MATTHEWS (a. a. O., 828).

γ) *Mit Propylamin.* $ThCl_4,4C_3H_7.NH_2$. — Propylamin gibt mit der äth. Lsg. von $ThCl_4$ einen weißen Nd. — Gef. 38.22% Th, 23.40 Cl, 9.01 N (ber. 38.09, 23.25, 9.18). MATTHEWS (a. a. O., 829).

e) *Mit Anilin.* $ThCl_4,4C_6H_5.NH_2$. — Versetzen einer äth. Lsg. von $ThCl_4$ mit Anilin. — Schwach grau gefärbter Nd. MATTHEWS (a. a. O., 831).

f) *Mit Toluidin.* $ThCl_4,3C_7H_9N$. — Eine äth. Lsg. von $ThCl_4$ gibt mit Toluidin einen grünlich weißen Nd. — Gef. 34.01% Th, 20.12 Cl, 5.78 N (ber. 33.44, 20.41, 6.04). MATTHEWS (a. a. O., 833).

g) *Mit β-Naphtylamin.* $ThCl_4,C_{10}H_7.NH_2$. — Aus äth. Lsg. von $ThCl_4$ durch β-Naphtylamin als grauweißer Nd. — Gef. 44.25% Th, 27.27 Cl, 2.27 N (ber. 44.94, 27.43, 2.70). MATTHEWS (a. a. O., 836).

h) *Mit Pyridin.* α) $ThCl_4,C_5H_5N$. — Aus den Komponenten. — Gef. 51.64% Th, 31.02 Cl, 2.53 N (ber. 51.28, 31.30, 3.09). MATTHEWS (a. a. O., 834).

β) $2C_5H_5N.HCl,ThCl_4$. — Aus den Lsgg. der Komponenten. — Weiße derbe Kristallkrusten. Die Existenz der Verb. ist als Beweis für die Existenz einer normal zusammengesetzten Thoriumchloridchlorwasserstoffsäure [S. 143] anzusehen. A. ROSENHEIM u. J. SCHILLING (*Ber.* **33**, (1900) 979).

	Berechnet	ROSENHEIM u. SCHILLING Gefunden	
Th	38.35	39.04	39.01
N	4.62	4.63	
Cl	35.53	35.23	35.53

i) *Mit Chinolin.* $ThCl_4,C_9H_7N$. — Aus äth. Lsg. von $ThCl_4$ und Chinolin. — Gef. 46.50% Th, 27.91 Cl, 2.52 N (ber. 46.18, 28.19, 2.78). MATTHEWS (a. a. O., 835).

D. *Von Thoriumbromid.* a) *Mit Äthylamin.* $ThBr_4,4C_2H_5.NH_2$. — Man behandelt trockenes $ThBr_4$ mit Äthylamin. Gewichtszunahme 0.0977 g (ber. 0.1018). MATTHEWS (a. a. O., 841).

b) *Mit Anilin.* $ThBr_4,4C_6H_5.NH_2$. — Aus trockenem $ThBr_4$ und Anilin. Gewichtszunahme 0.1461 g (ber. 0.1492). — Braun. MATTHEWS (a. a. O., 842).

	a) Berechnet	MATTHEWS Gefunden	b) Berechnet	MATTHEWS Gefunden
Th	31.69	32.21	25.11	25.56
Br	43.71	44.09	34.63	35.10

c) *Mit Pyridin.* α) $ThBr_4,C_5H_5N$. — Aus trockenem $ThBr_4$ und Pyridin. Gewichtszunahme 0.0426 g (ber. 0.0403). — Bräunlich. — Gef. 37.11% Th, 50.42 Br (ber. 36.77, 50.71). MATTHEWS.

β) $2C_5H_5N.HBr,ThBr_4$. — Aus einer Lsg. von $ThBr_4$ und Pyridinbromhydrat in alkoh. HBr. — Weiße, zu festen Krusten vereinigte Kristalle. Außerordentlich ähnlich der Verb. C,h,β) [s. oben], weniger luftbeständig als C,h,β). Gibt ziemlich schnell unter intensiver Gelbfärbung HBr und Br ab. ROSENHEIM u. SCHILLING. Hygroskopisch. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 429). Ll. in W. und in abs. Alkohol. ROSENHEIM u. SCHILLING. Seine Existenz gilt als Beweis für die Existenz einer normal zusammengesetzten Thoriumbromidbromwasserstoffsäure [S. 151]. — Gef. 3.30% N, 27.03 Th, 55.09 Br (ber. 3.21, 26.64, 55.02). ROSENHEIM u. SCHILLING.

E. *Von Thoriumacetylacetonat. Mit Anilin.* $Th[CH(CO.CH_3)_2]_4,C_6H_5.NH_2$. — Man löst Thoriumacetylacetonat in möglichst wenig Anilin und läßt kristallisieren. — Die Kristalle können unzersetzt aus Ae. umkrist. werden. Schmp. 115°. — Gef. 0.97% N (ber. 1.04). CLINCH bei W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1903) 338).

THORIUM UND KALIUM.

I. Thorium, Kalium und Stickstoff. A. *Kaliumthoriumnitrate.* a) *Allgemeines und Verschiedenes.* — Man erhält drei Verbb., je nach dem Mengenverhältnis der Einzelsalze, der Temp., bei der die Abscheidung erfolgt, und der Konz. der HNO_3. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce und des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 56). — Die zum Sirup eingeengte gemischte

Lsg. der Einzelsalze gesteht zur strahligen M., ll. in W. und Alkohol. BERZELIUS (Lehrb., 5. Aufl., Dresden und Leipzig **1845**, III, 517). Ist identisch mit b, α). JACOBY.

b) *Normal.* α) $KTh(NO_3)_5,9(?)H_2O$. — Konnte rein nicht erhalten werden. — Man engt im Exsikkator, über H_2SO_4 und KOH, Lsgg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 1 Mol. KNO_3 in W. oder in sehr verd. HNO_3 (3 ccm von D. 1.4 auf 100 ccm W. der Lsg.) ein, bis die Lsg. stark konz. ist. Nach dem Absaugen wird auf Thon zwischen Filtrierpapier getrocknet. — Seidenglänzende dünne Blättchen, durch die die ganze M. als strahlig-kristallinisch erstarrt erscheint. Zieht aus der Luft W. an. Verwittert über H_2SO_4 sehr schnell, wahrscheinlich unter Verlust von 6 bis 7 Mol. H_2O. — Gef. $K : Th : NO_3$ = (1) 0.99 : 1 : x, (2) 0.99 : 1 : 4.83, (3) 1.21 : 1 : x, (4) 1.21 : 1 : x. (1) aus neutraler Lsg., 14 Tage im Exsikkator getrocknet; (2) aus einer Lsg. von 6 g KNO_3, 30 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$, 23 ccm W., 3 ccm HNO_3 (D. 1.4), ganz kurze Zeit im Exsikkator getrocknet; (3) aus einer eingedampften Lsg. von 1 Mol. KNO_3 und 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ in 100 ccm W., versetzt mit 3 ccm HNO_3; (4) wie (3), aber 14 Tage im Exsikkator getrocknet. Obwohl die Analysenresultate untereinander nicht sehr große Übereinstimmung zeigen, ist wohl wegen der Existenz solcher Verbb. mit NH_4NO_3 und $NaNO_3$ die oben angegebene Zus. anzunehmen. Gegen das Vorliegen eines Gemenges der Einzelsalze spricht die eigentümliche Kristallform und der Verlust von H_2O im Exsikkator. R. JACOBY (*Dissert.*, 60).

β) $K_2Th(NO_3)_6$. — Konnte in der Kälte bei keiner Konz. der HNO_3 und bei keinem Verhältnis des K zu Th für sich erhalten werden, wohl aber in isomorpher Mischung mit $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ [siehe unter B.) (S. 169)]. — Man läßt eine Lsg. von 2 Mol. KNO_3 und 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ in verd. HNO_3 bei 80° im Luftbade langsam eindunsten, befreit noch heiß auf h. Thon von der stark konz. Mutterlauge und trocknet im Exsikkator. — Einige mm lange, meist zu Drusen vereinigte Prismen. Verändert sich im Exsikkator nicht. Zieht an feuchter Luft W. an. Gibt beim Erhitzen bei 100° noch nicht N_2O_5 ab. R. JACOBY (*Dissert.*, 56).

			JACOBY	
K	11.13	11.27	11.38	
Th	34.06	34.08	34.00	
NO_3	54.51	52.9	52.6	53.6
$K_2Th(NO_3)_6$	99.70			

c) *Sauer.* $K_3ThH_3(NO_3)_{10},4H_2O$. — 1. Man läßt eine Lsg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 3 Mol. KNO_3 in HNO_3 (D. 1.25) über H_2SO_4 und KOH stehen und befreit auf Thon von der Mutterlauge. — 2. Auch aus allen Lsgg., bei denen die Konz. der HNO_3 einen gewissen Wert (ungefähr 1.2, abhängig vom Verhältnis K : Th) übersteigt, und in denen auf 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ 1 bis 4 Mol. KNO_3 enthalten sind. Ist die HNO_3 zu konz., so scheidet sich flockiges Thoriumnitrat ab; ist sie zu verd., so erhält man b, α), nach dem Verhältnis von K : Th oft gemischt mit KNO_3, und b, β). — Gut ausgebildete flächenreiche, teilweise mehrere cm lange Kristalle, die oft Mutterlauge eingeschlossen halten. Verwittert im Exsikkator langsam. Bei gelindem Erhitzen entweichen 3 Mol. HNO_3 sowie das H_2O. (Gef. 24.49, 23.47, 24.29% bei 110°, 65°, 85°; ber. für $3HNO_3 + 4H_2O$ 24.99%). Trübt sich an der Luft durch Anziehung von W. Wird durch W. sofort zers., was beim Einbringen eines Kristalls in wenig W. an der Trübung der Flächen zu erkennen ist. Das Pulver, das an der Luft gelegen hat, hält bei 110° noch mehrere Mol. H_2O fest. Kann aus HNO_3 (D. 1.25) umkristallisiert werden und besitzt in dieser Säure eine Löslichkeit, die die der Einzelsalze bedeutend übertrifft. R. JACOBY (*Dissert.*, 58).

	Berechnet	Jacoby Gefunden (1)		(2)
K	11.20		11.34	11.80
Th	22.25		22.61	23.7
NO_3	59.36	59.1	58.1	59.0

(1) ganz kurze Zeit, (2) einige Stunden über H_2SO und KOH getrocknet. JACOBY.

B. *Ammoniumthoriumnitrat und Kaliumthoriumnitrat in isomorpher Mischung.* — Man löst 10 g $Th(NO_3)_4,4H_2O$, 4 g KNO_3 und 4 g NH_4NO_3 in HNO_3 (D. 1.25), läßt kristallisieren und trocknet die erhaltene Kristallkruste auf Thon und im Exsikkator. — Gef. 3.24% NH_4, 4.68 K, 35.51 Th, 55.6 NO_3 (ber. für 58.5% $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ + 41.5% $K_2Th(NO_3)_6$: 3.29, 4.74, 35.33, 56.63). R. JACOBY (a. a. O., 67).

II. Thorium, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumthoriumsulfit. Basisch.* $K_4Th(OH)_2(SO_3)_3,10H_2O$. — Man verfährt wie bei der Na-Verb. [S. 176] und preßt und trocknet die gallertartige M. — Weißes amorphes Pulver. H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, 232; *C.-B.* **1905** I, 1275).

	Berechnet	Grossmann Gefunden	
K	18.58	18.25	18.18
Th	28.81	29.25	29.61
S	11.41	10.78	10.63

B. *Kaliumthoriumsulfate.* B[1]. *Allgemeines.* — Bei 16° wächst die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ in K_2SO_4-Lsg. zunächst beträchtlich mit steigender Konz. der K_2SO_4-Lsg., fällt dann äußerst rasch, um endlich völlig gleich Null zu werden. [Zahlenangaben im Original]. Die Kurve hat mehrere Zweige, die drei verschiedenen Verbb. [siehe B[2], a), b, β), c)] entsprechen. BARRE (*Compt. rend.* **150**, (1910) 1599). — Die Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeitsmessungen [Zahlen im Original] an Lsgg. von $Th(SO_4)_2$ mit 1% K_2SO_4 zeigen, daß ein Doppelsalz in Lsg. existiert, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Löslichkeitsversuche. BARRE (*Compt. rend.* **151**, (1910) 234). — Bei der Einw. von h. W. auf die Verbb. stellt sich das Gleichgewicht erstaunlich langsam ein. BARRE (a. a. O., 70). — Über die B. vgl. a. S. 101 und im Abschnitt III auf S. 80 ff.

B[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) $K_2Th(SO_4)_3,4H_2O$. — Aus den Lsgg. der Einzelsalze [mit 1% K_2SO_4; siehe unter B[1])]. — Feine verfilzte Nadeln. — Gef. 39.5% ThO_2, 35.6 SO_3, 10.85 H_2O (ber. 39.44, 35.79, 10.73). BARRE (*Compt. rend.* **150**, (1910) 1600).

b) $K_4Th(SO_4)_4$. α) *Wasserfrei.* — Eine Lsg. von K_2SO_4 wird in der Kälte mehrere Stunden lang mit einem Überschuß von $Th(SO_4)_2,4H_2O$ anhaltend geschüttelt, das überschüssige $Th(SO_4)_2$ abfiltriert und einige Stunden stehen gelassen. — Schön ausgebildete prismatische Kristalle. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 433).

		Rosenheim, Samter u. Davidsohn			
K	20.20	20.35	20.46	20.37	19.92
Th	30.05	30.43	30.26	30.30	30.01
SO_4	49.75	49.63	49.56	49.85	
$K_4Th(SO_4)_4$	100.00				

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Man bringt in wss. $Th(SO_4)_2$ krist. K_2SO_4. Die Fl. trübt sich allmählich und setzt β) als Kristallmehl ab. Ist die Lsg. neutral und konz., so wird Th nicht völlig abgeschieden, weil sich das K_2SO_4 mit β) bedeckt; wendet man eine kochend gesättigte Lsg. des K_2SO_4 an, so ist beim Erkalten die Fällung vollständig, selbst bei Ggw. freier Säure, aber der Verb.

β) sind Kristalle von K_2SO_4 beigemengt. BERZELIUS (*Pogg.* **16,** (1829) 411). — 2. Aus den Lsgg. der Einzelsalze [wohl mit 1% bis 3.5% K_2SO_4; siehe unter B[1]) und unter B[2],c)]. BARRE. — 3. Man schmilzt ThO_2 mit $KHSO_4$. BERZELIUS. — Wasserhelle luftbeständige Säulen. BERZELIUS. Triklin pinakoïdal. a : b : c = 0.6029 : 1 : 0.5926. $\alpha = 85^0 0'$; $\beta = 95^0 12'$; $\gamma = 88^0 45'$. Pseudorhombische Kombination von vorherrschend b{010}, c{001}, m{110}, $\mu\{1\bar{1}0\}$; untergeordnet: a{100}, q{011}, k{021}, o{111}, $\omega\{1\bar{1}1\}$, $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $p\{11\bar{1}\}$, $i\{11\bar{2}\}$, $\sigma\{20\bar{1}\}$, $x\{13\bar{1}\}$. $(110):(1\bar{1}0) = 62^0 12'$; $(110):(100) = {}^*31^0 32'$; $(110):(010) = {}^*60^0 12'$; $(010):(001) = 95^0 9'$; $(011):(001) = 31^0 50'$. $(011):(100) = 86^0 8'$; $(100):(001) = {}^*84^0 40'$; $(110):(001) = 88^0 4'$; $(111):(001) = {}^*47^0 20'$; $(1\bar{1}1):(001) = 48^0 37'$; $(\bar{1}11):(001) = 45^0 10'$; $(\bar{1}11):(001) = 52^0 43'$; $(111):(010) = 72^0 0'$; $(1\bar{1}1):(0\bar{1}0) = 64^0 2'$; $(11\bar{1}):(010) = 63^0 55'$; $(1\bar{1}\bar{1}):(0\bar{1}0) = 68^0 55'$. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **24,** (1901) 115). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 579)]. Kleine trikline Kristalle. BARRE. — Wird bei gelindem Erwärmen milchweiß und verliert H_2O völlig, BERZELIUS; unter 100^0. BARRE. Langsam (sehr langsam, T. SOLLMANN u. E. D. BROWN (*Am. J. Physiol.* **18,** (1907) 427)) l. in k. W., reichlich l. in h. W., unl. in gesättigter Lsg. von K_2SO_4. In wss. Lsg. zers. sich ein Teil der Verb. bei anhaltendem Kochen derart, daß ein basisches Salz sich abscheidet, während $KHSO_4$ in Lsg. bleibt. — Ll. in verd. Säuren, unl. in Alkohol. BERZELIUS. Ist selbst in Weinsäure löslich. SOLLMANN u. BROWN. — Läßt sich nicht mit $KHSO_4$ zusammenschmelzen. — Gef. 23.138% K_2O, 33.139 ThO_2, 39.312 SO_3, 4.412 H_2O. BERZELIUS. Ber. von P. T. CLEVE (ds. Handb., 6. Aufl. II, **1**, 692) 23.25, 32.81, 39.50, 4.44.

c) $K_{14}Th_2(SO_4)_{11}$. — Bei einer K_2SO_4-Konz. von mehr als 3.5% [s. unter B[1])] aus den Lsgg. der Komponenten. Ist auch bei 75^0 (unter geringer Zers.) zu erhalten. — Sehr kleine (anscheinend trikline) Kristalle. Völlig unl. in K_2SO_4-Lsgg. von mehr als 5%. — Gef. 25.75% ThO_2, 42.50 SO_3 (ber. 25.59, 42.57). BARRE.

d) $K_8Th(SO_4)_6,2H_2O$. — Ähnlich wie b, β), doch durch Verdampfen bei 60^0 bis 70^0. — Feine Kristalle aus h. W. Verliert beim Glühen 16.17% $H_2O + SO_3$ (ber. 15.59). — Gef. 32.69% K_2O, 23.29 ThO_2 (ber. 33.03, 23.30). CHYDENIUS.

III. Thorium, Kalium und Halogene. A. *Kaliumthoriumfluoride.* a) $KTh_2Fl_9,6H_2O$. — Aus Th-Salz-Lsg. durch $KHFl_2$. — Flockiger, beim kurzen Verweilen in der Lauge schnell pulvrig werdender Niederschlag. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 431).

b) $KThFl_5$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man schmilzt $ThFl_4$ mit überschüssigem KFl und laugt die Schmelze mit W. so lange aus, bis kein KFl mehr in Lsg. geht. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 432). — 2. Man löst ThO_2 in geschm. $KHFl_2$, erhitzt bis zur Rotglut, läßt langsam erkalten und zieht die Verunreinigungen mit W. aus. A. DUBOIN (*Compt. rend.* **146,** (1908) 489; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17,** (1909) 354). — 3. Man fällt $ThCl_4$ mit wss. $KHFl_2$ [s. aber d)] und erhitzt die Flocken, die bald zum amorphen Pulver [mit 1/2 Mol. H_2O; zweifelhaft, H. L. WELLS u. J. M. WILLIS (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **12,** (1901) 191)] zusammensinken, auf 100^0. CHYDENIUS. — Nach (1) Pulver. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN. Nach (2) undurchsichtig und veränderlich. DUBOIN. Ändert bei 150^0 das Gewicht nicht. CHYDENIUS. Schm. bei dunkler Rotglut. DUBOIN.

	a) Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		b, α) Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		CHYDENIUS
K	5.01	5.56	5.23	10.69	11.76	12.01	10.29
Th	59.36	57.08	59.14	63.39	63.55	61.75	62.15
H_2O	13.79	13.77	13.64				

Verb. b, α) enthält nach (2) 1% Th mehr als der Formel entspricht. DUBOIN.

β) *Mit 1 Mol. H_2O* [?]. — Beim Fällen von Th-Salz mit KFl. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN. So entsteht ein Gemenge von b, α) und von d). CHYDENIUS. — Gef. 11.76 bzw. 12.01% K, 63.55 bzw. 61.75% Th (ber. 10.69, 63.39). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

c) $K_8Th_7Fl_{36},6H_2O$ (?). — Die Existenz ist zweifelhaft. O. KAUFFMANN (*Zur Kenntn. einig. neuer Thoriumsalze, Dissert., Rostock* **1899**, 11).

d) $K_2ThFl_6,4H_2O$ [?] — Die Korrektheit der Formel ist zweifelhaft. WELLS u. WILLIS. — 1. Man kocht $Th(OH)_4$ (frisch gefälltes, ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 431)) mit einer Lsg. von KFl unter Zusatz von HFl, CHYDENIUS, längere Zeit, ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN, und trocknet bei 100°. CHYDENIUS. — 2. Man kocht $ThFl_4$ mit einer Lsg. von saurem Kaliumfluorid. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN. — Weißes schweres fast unl. Pulver. CHYDENIUS; ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

	Berechnet von CLEVE		CHYDENIUS Gefunden nach (1)	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden nach (1)		(2)
2K	78.2	15.70	16.50	15.73	15.65	16.25	15.05
Th	234	46.97	46.95	46.77	46.41		46.84

B. *Kaliumthoriumchloride.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung* [entsprechend d)?]; *wasserfrei.* — Man fällt reine $Th(SO_4)_2$-Lsg. mit KOH, kocht, wäscht $Th(OH)_4$, löst in HCl, fällt wieder, um die letzten Spuren SO_4 zu entfernen, wäscht, löst wieder in HCl, versetzt mit 2 Mol. KCl auf 1 Mol. $ThCl_4$, dampft in einem Platingefäß ein, trocknet vorsichtig über freiem Feuer unter Zerreiben und dann im Glasrohr in trocknem HCl unter Erhitzen bis fast zum Glühen. — Weiß, locker, völlig wasserfrei. Fast völlig l. in W. L. F. NILSON (*Compt. rend.* **95**, (1882) 727; *Ber.* **15**, (1882) 2539). — Diese Angaben wurden bestätigt von MOISSAN u. HÖNIGSCHMID (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 182).

b) $KTh_2Cl_9,18H_2O$ [?]. — Aus der gemischten Lsg. der einfachen Salze. BERZELIUS. Verdunstet man die gemischte Lsg. gleicher Äqu. KCl und $ThCl_4$ an der Luftpumpe, so schießt zuerst das überschüssige KCl und aus der syrupdicken Mutterlauge diese Verb. an. CLEVE (10). — Farblose kleine Kristalle. Verliert über H_2SO_4 7.1% H_2O, CLEVE. Läßt sich in einem HCl-Strom ohne bedeutende Zers. entwässern, wobei wenig $ThCl_4$ sublimiert. BERZELIUS. Äußerst ll. in Wasser. CLEVE. — Gef. 4.20% K, 40.20 Th, 27.50 Cl (ber. 3.40, 40.67, 27.77). CLEVE.

c) $KThCl_5,9H_2O$. — Darst. wie bei $(NH_4)_2ThCl_6,10H_2O$ [S. 149]. — Bildungswärme $KThCl_5 + 9H_2O$ (flüssig) + 37.65 Kal. Fixierungswärme von $KThCl_5$ + 1 Mol. H_2O (flüssig) + 4.7 Kal., (fest) + 3.27 Kal. — Lösungswärme +3.5 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1519).

d) K_2ThCl_6. — Darst. wie beim Li-Salz [S. 175]. [Vgl. a. unter a).] Bildungswärme +9.14 Kal. — Lösungswärme +39.12 Kal. CHAUVENET.

C. *Kaliumthoriumbromid.* — Aus den Einzelsalzen. BERZELIUS.

D. *Kaliumthoriumoxychlorid.* $KTh(OH)Cl_4$. — Man erhitzt $KThCl_5,9H_2O$ in trocknem Cl auf 200°. CHAUVENET (a. a. O., 1520).

IV. Thorium, Kalium und Phosphor. A. $K_2O,4ThO_2,3P_2O_5$. — Man fügt zu geschm. KPO_3, in dem Maß, wie sie sich lösen, ThO_2, amorphes Thoriumphosphat oder wasserfreies $ThCl_4$ bis zur Sättigung. Nach allmählichem Abkühlen wird mit angesäuertem W. behandelt, wobei KPO_3 und ein

Doppelphosphat von K und Th in Lsg. gehen, während Verb. A.) zurückbleibt. — Kristallinisches unl. Pulver, u. Mk. Prismen, die energisch auf das polarisierte Licht einwirken. D[12]. 5.75. Unl. in HNO_3, in HCl und in Königswasser. — Gef. 5.48% K_2O, 67.70 ThO_2, 27.09 P_2O_5 (ber. 5.88, 67.30, 26.82). L. TROOST u. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1423; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 231).

B. K_2O,ThO_2,P_2O_5. — Man verfährt wie bei A.) unter Verwendung von $K_4P_2O_7$. Fügt man dem $K_4P_2O_7$ noch KCl bei, so erhält man große, an der Oberfläche gestreifte Kristalle. — Kristallinisches Pulver, u. Mk. Oktaeder, die deutlich auf polarisiertes Licht einwirken. D.[7] 4.688. Unl. in W. L. in HNO_3. — Gef. 19.00% K_2O, 53.07 ThO_2, 28.13 P_2O_5 (ber. 18.64, 53.19, 28.17). TROOST u. OUVRARD (a. a. O., 1424, bzw. 234).

C. $6K_2O.3ThO_2,4P_2O_5$. — Man verfährt unter nicht allzu starkem Erhitzen [s. unten] wie unter A.). — Lamellenartige hexagonale Kristalle. D.[12] 3.95. Erhitzt man bis zum Verflüchtigen des P_2O_5, so erhält man sehr reine Kristalle von ThO_2. L. in Säuren. — Gef. 29.01% K_2O, 41.08 ThO_2, 28.97 P_2O_5 (ber. 29.25, 41.49, 29.26). TROOST u. OUVRARD (a. a. O., 1426, bzw. 236).

V. Thorium, Kalium und Kohlenstoff. A. *Kaliumthoriumkarbonate.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Wasserhaltiges [nicht aber geglühtes] ThO_2 und Thoriumkarbonat lösen sich in konz. wss. K_2CO_3. BERZELIUS.

b) $K_6Th(CO_3)_5.10H_2O$. — Man sättigt $NaHCO_3$-Lsg. mit $Th(OH)_4$, engt die Lsg. auf dem Wasserbad etwas ein und fällt durch A. klare prismatische Kristalle. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 436).

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
K	24.73	24.78	24.85
Th	24.56	24.60	24.32
CO_3	31.70	31.92	31.58

B. *Kaliumthoriumacetat.* — Aus der Lsg. von $Th(NO_3)_4$ fällt $K_2C_2H_3O_2$ nichts, selbst nicht beim Erhitzen, wahrscheinlich wegen B. eines Doppelsalzes. BERZELIUS (*Pogg.* **16**. (1829) 413).

C. *Kaliumthoriumoxalat.* $K_4Th(C_2O_4)_4,4H_2O$. — 1. Man fällt Thoriumsalze durch $K_2C_2O_4$. BERZELIUS. [Vgl. aber CLEVE bei $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ (S. 158 unten)]. — 2. $Th(C_2O_4)_2,2H_2O$ löst sich leicht in w. konz. Lsg. von $K_2C_2O_4$. Man dunstet in der Luftleere ein und trocknet über H_2SO_4. CLEVE (23). — Weißer Nd. nach (1). BERZELIUS. Weiße harte Krusten von dicht aufeinander gehäuften rhombischen Tafeln nach (2). CLEVE. Wird beim Glühen schwarz und hinterläßt dann an der Luft ein weißes Gemenge von ThO_2 und K_2CO_3, das mit W. eine Milch bildet. Unl. in W. und in wss. Oxalsäure. BERZELIUS. Zerfällt in Berührung mit W., mit HNO_3 enthaltendem W. vollständig, unter Abspaltung von kaliumfreiem Thoriumoxalat. — Gef. 22.91% K_2O, 32.56 bzw. 32.75 ThO_2 (ber. 23.14, 32.66). CLEVE.

D. *Kaliumthoriumtartrate.* a) $K_2Th(H_4C_4O_6)_3$. — Man digeriert, BERZELIUS, kocht $Th(OH)_4$ mit wss. $KH_5C_4O_6$, läßt überschüssiges $KH_5C_4O_6$ sich beim Abkühlen absetzen, dunstet die Mutterlauge ab und trocknet die Verb. über H_2SO_4. CLEVE (24). — Weiße kristallinische Masse. BERZELIUS; CLEVE. Wl., BERZELIUS; zll. in h. Wasser. CLEVE. Die Lsg. wird durch Alkalien nicht gefällt. BERZELIUS.

b) $K_2(ThO)H_2C_4O_6,4H_2O$. — 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 1 Mol. Weinsäure werden zusammen in W. gelöst, der Nd. von Thoriumtartrat durch Behandeln mit etwa 8 Mol. KOH auf dem Wasserbade in Lsg. gebracht, die klare Lsg. eingedampft und fraktioniert kristallisiert. — Weiße zu Krusten vereinigte, in W. ll. Kristalle. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 443).

a)	Berechnet	CLEVE Gefunden	
K_2O	12.46		12.89
ThO_2	35.18	35.30	33.74
$K_2CO_3 + ThO_2$	53.45	53.02	52.93

b)	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden		
K	14.31	14.66	14.65	
Th	42.57	42.06	41.90	42.42
H	2.01		2.00	
C	8.81		8.35	

c) $K_2(ThO)(H_4C_4O_6)_2,8H_2O$. *Bzw.* $ThO(H_4C_4O_6K)_2,8H_2O$. — Man sättigt sd. konz. Lsg. von Kaliumbitartrat mit frisch gefälltem $Th(OH)_4$ und engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein. — Weiße luftbeständige große Prismen. Ll. in W. — Gef. 9.96% K, 29.68 Th, 2.84 H, 12.41 C (ber. 10.18, 30.32, 3.13, 12.53). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 438).

THORIUM UND RUBIDIUM.

A. *Rubidiumthoriumnitrat.* $Rb_2Th(NO_3)_6$. — Andere Rubidiumdoppelnitrate zu erhalten, gelang nicht. Aus starker HNO_3 fiel stets Verb. A.) aus, während aus schwach sauren oder neutralen Fll. $Rb(NO_3)_2$ kristallisierte, auch wenn auf 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ weniger als 1 Mol. $RbNO_3$ kam. Die Mutterlauge erstarrte zu einem undefinierbaren Gemisch. — Aus Lsgg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 1 bis 3 Mol. $RbNO_3$ in HNO_3 (D. 1.25). — Deutliche Kristalle oder mikrokristallinische Kruste. L. in HNO_3, etwas schwerer als die Verbb. des $Th(NO_3)_4$ mit NH_4NO_3, KNO_3 und $NaNO_3$; ähnelt in dieser Beziehung dem $Rb_2Ce(NO_3)_6$. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce und des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 68).

		JACOBY			
Rb	22.06	21.97	21.92		
Th	29.94	30.03	30.04		
NO_3	48.00			48.0	47.6
$Rb_2Th(NO_3)_6$	100.00				

B. *Rubidiumthoriumsulfat.* $Rb_2Th(SO_4)_3,2H_2O$. — Trotz Änderung der Menge der Einzelsalze konnte stets nur diese Verb. erhalten werden. — Man mischt die Komponenten in äquimol. Mengen, löst sie warm in möglichst wenig W., ohne zu kochen, konz. auf dem Wasserbade und läßt im Exsikkator über H_2SO einige Tage stehen. — Kleine kuglige Häufchen von Kristallen, pulverisiert und getrocknet weißer Staub. Wl. in W., doch, wenn einmal gelöst, schwer wieder auskristallisierbar. — Gef. 23.74% Rb, 31.29 Th, 39.49 SO_4, 5.34 H_2O (ber. 23.47, 31.97, 39.59, 4.97). C. MANUELLI u. B. GASPARINETTI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 529).

C. *Rubidiumthoriumfluorid.* $RbThFl_5,3H_2O$. — Durch Fällen einer Th-Salz-Lsg. mit einer Lsg. von saurem Rubidiumfluorid. A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 432).

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
Rb	18.30	18.81	18.60
Th	49.79	48.75	48.88

D. *Rubidiumthoriumchloride.* a) Rb_2ThCl_6. α) *Wasserfrei.* — 1. Darst. wie beim entsprechenden Li-Salz [S. 175]. — 2. Aus β) [s. dort]. — Bildungswärme +19.3 Kal. — Lösungswärme +27.5 Kal. — Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O (flüssig) +2.98, (fest) +1.55 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1520).

β) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von 2 Mol. RbCl und 1 Mol. $ThCl_4$. — Bildungswärme aus α) +26.9 Kal. — Verliert H_2O in trocknem HCl bei 150°. Lösungswärme +0.6 Kal. CHAUVENET.

b) Rb_4ThCl_8. — Aus der Lsg. von 4 Mol. RbCl und 1 Mol. $ThCl_4$. — Bildungswärme +26.3 Kal. — Lösungswärme +10.65 Kal. CHAUVENET.

THORIUM UND CÄSIUM.

A. *Cäsiumthoriumnitrat.* $Cs_2Th(NO_3)_6$. — Analog $Rb_2Th(NO_3)_6$. — Ein anderes Doppelsalz konnte nicht dargestellt werden. R. JACOBY (a. a. O., 69).

		JACOBY	
Cs	30.57	31.20	30.01
Th	26.67	26.67	26.69
NO_3	42.76	41.7	42.5
$Cs_2Th(NO_3)_6$	100.00	99.57	99.20

B. *Cäsiumthoriumsulfat.* $Cs_2Th(SO_4)_3,2H_2O$. — Darst. wie beim Rb-Salz. Mehrfache Anschüsse wurden gelöst und wieder umkristallisiert. — Weiße Krusten von sehr kleinen Kristallen. — Gef. 31.58% Cs, 28.33 Th, 35.28 SO_4, 4.27 H_2O (ber. 32.34, 28.29, 35.02, 4.37). MANUELLI u. GASPARINETTI.

C. *Cäsiumthoriumfluorid* (?). — $ThFl_4$ ist praktisch unl. in sogar konz. Lsgg. von CsFl bei Ggw. von HFl. Zweifellos bilden dabei beide Körper eine Verb.; doch waren die Ndd. stets sehr fein verteilt, also kein Anhalt für ihre Reinheit vorhanden. H. L. WELLS u. J. M. WILLIS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **12**, (1901) 191).

D. *Cäsiumthoriumchloride.* — [Wegen der Verbb. von CHAUVENET vgl. bei Rb und bei Li].

a) Cs_2ThCl_6. α) *Wasserfrei.* — Bildungswärme +14.9 Kal. — Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O (flüssig) +3.73, (fest) +2.30 Kal. — Lösungswärme +32.46 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1268).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Bildungswärme aus α) +29.86 Kal. — Verliert sein H_2O bei 150° in trocknem HCl. Deshalb ist die Verb. (ebenso wie das Rb-Salz) wahrscheinlich für die Darst. des Th geeignet. Lösungswärme +2.6 Kal. CHAUVENET.

γ) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Man fügt zu einer konz. Lsg. von etwa 65 g $ThCl_4$ in HCl allmählich eine solche von 30 bis 100 g CsCl. — Sehr kleine farblose hygroskopische Kristalle, der Verb. b) ähnlich, doch nicht so schön; schwer zwischen Papier abzupressen. Verliert im Exsikkator über H_2SO_4 allmählich sein H_2O: 6% nach 2 Tagen, 11% nach einer Woche, 20% nach einem Monat. WELLS u. WILLIS (a. a. O., 192).

			WELLS u. WILLIS		
Cs	29.26	29.84	29,10	28.92	
Th	25.52	25.42	25.41	25.70	25.22
Cl	23.43	23.40	24.75	23.35	23.55
H_2O	21.78				
$Cs_2ThCl_6,11H_2O$	99.99				

b) $Cs_3ThCl_7,12H_2O$. — Aus Lsgg. von etwa 12 g $ThCl_4$ und von 30 bis 110 g CsCl. — Farblose Kristalle von schöner Struktur beim Abkühlen sehr konz. Lsgg. Stark hygroskopisch. WELLS u. WILLIS.

		WELLS u. WILLIS		
Cs	36.45	36.21	36.14	
Th	21.20	20.70	21.68	21.05
Cl	22.61	23.09		23.37
H_2O	19.74			
$Cs_3ThCl_7,12H_2O$	99.99			

c) Cs_4ThCl_8. — Bildungswärme aus den Einzelsalzen +18.11, aus a, α) +3.91 Kal. — Lösungswärme +19.79 Kal. CHAUVENET.

THORIUM UND LITHIUM.

A. *Lithiumthoriumnitrat* [?]. — Konnte nicht dargestellt werden. Bei Zimmer-Temp. schied sich stets $LiNO_3$ unverändert wieder ab. JACOBY (*Dissert., Berlin* **1901**, 70).

B. *Lithiumthoriumsulfat* [?]. — Existiert nicht. CLEVE (18).

C. *Lithiumthoriumchloride.* a) $LiThCl_5$. α) *Wasserfrei* [?]. — Existiert nicht [s. a. $ThCl_4$, S. 140]. Bildungswärme der Schmelze gleicher Mol. LiCl und $ThCl_4$ +2.45 Kal. (LiCl 2.33). — Lösungswärme +62.65. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1268). Fixierungswärme von 1 Mol. H_2O (flüssig) +4.7, (fest) +3.27 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1519).

β) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Aus den gemischten Lsgg. der Einzelsalze. — Bildungswärme $+8H_2O$ (fl.) +37.65 Kal. — Ist nicht zu entwässern; geht bei 200° in trocknem HCl in $LiTh(OH)Cl_4$ über [s. unter D.)]. Lösungswärme +25.2 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1519).

b) Li_2ThCl_6. — Man schm. 2 Mol. LiCl mit 1 Mol. $ThCl_4$ in trocknem HCl. Bildungswärme +4.67 Kal. (LiCl + 2.33). — Homogene M. mit faserigem Bruch. Lösungswärme +68.83 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1268).

D. *Lithiumthoriumoxychloride.* a) $LiThOCl_3$. — Man erhitzt $LiThCl_5$, $8H_2O$ auf 400° in trocknem HCl. — Zerfällt gegen 800° in $ThCl_4$ und LiCl, die sich verflüchtigen, und ThO_2, das allein zurückbleibt. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1520).

b) $LiTh(OH)Cl_4$. — Nach a) bei 200°. — Verhalten beim Erhitzen s. unter a). CHAUVENET.

THORIUM UND NATRIUM.

A. *Natriumthoriumnitrat.* $NaTh(NO_3)_5,xH_2O$. — Bei der Einw. von $NaNO_3$ auf $Th(NO_3)_4$ konnte nur dieses eine Doppelsalz (nicht völlig rein) dargestellt werden. JACOBY.

α) *Mit 3 Mol.* H_2O [?]. — Aus β) durch 14tägiges Liegen im Exsikkator. — Es konnte weder mkr. noch chemisch festgestellt werden, ob das Prod. einheitlich oder ein Gemisch der Einzelsalze oder anderer Doppelsalze ist. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce und des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 63).

β) *Mit 9 Mol.* H_2O. — Entsteht wie das K-Salz [S. 168] aus einer Lsg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 1 Mol. $NaNO_3$ in verd. HNO_3. Man saugt ab und

trocknet auf Thon und zwischen Filtrierpapier. — Eigenschaften wie beim K-Salz, nur die Löslichkeit in k. verd. HNO_3 scheint etwas geringer zu sein. JACOBY.

α)	Berechnet	JACOBY Gefunden (1)	(2)
Na	3.75	3.53	3.85
Th	37.89	37.94	36.93

β)	Berechnet	JACOBY Gefunden	(3)		(4)
Na	3.16	3.17	3.28	3.68	
Th	31.95	31.74	31.90	32.64	
NO_3	42.62			41.7	42.6

Proben (1), (2), (3), (4) aus verschiedenen Lsgg. JACOBY.

B. *Natriumthoriumsulfit. Basisch.* $Na_4Th_2(OH)_2(SO_3)_5$, 12 *und* $22H_2O$. — Man versetzt eine k. konz. $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit der zur Wiederauflösung des anfangs entstehenden gallertartigen Nd. gerade ausreichenden Menge Na_2SO_3 und läßt zwei bis drei Tage über konz. H_2SO_4 stehen. Bei einer Darst. entstand die Verb. mit 22 Mol. H_2O, bei einer zweiten die mit 12 Mol. H_2O. — Weißes Pulver. Unl. in W. Ll. in verd. HCl. Wird von Alkalikarbonat und -bikarbonat leicht und fast vollständig gelöst. Doch trüben sich diese Lsgg. beim Kochen. Die Lsg. in verd. HCl gibt mit Alkalihydroxyden und mit NH_3 Ndd. von $Th(OH)_4$. H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, 231; *C.-B.* **1905** I, 1275).

	Berechnet für 12 Mol. H_2O	für 22 Mol. H_2O	GROSSMANN Gefunden			
Na	7.63	6.65	8.16	7.75	7.57	
Th	38.49	33.53	39.45	32.92		
S	13.27	11.57	12.59	11.46	11.97	11.56

C. *Natriumthoriumsulfat.* a) *Allgemeines.* — Die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ in Na_2SO_4-Lsgg. von steigenden Konzz. hat ein ausgesprochenes Maximum. Zu einer gänzlichen Unlöslichkeit gelangt man aber nicht. Nur Verb. b) entsteht. [Zahlenangaben über die Löslichkeit im Original.] BARRE (*Compt. rend.* **150**, (1910) 1600). — An Na reichere Verbb. als $Na_2Th(SO_4)_3$ konnten nicht dargestellt werden. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

b) $Na_2Th(SO_4)_3,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Wird analog γ) dargestellt. — Aus verd. Lsg. wasserklare Nadeln. Verliert bei 125° 4 Mol. H_2O. — Gef. 6.94 % Na, 36.56 Th, 45.32 SO_4, 11.36 H_2O (ber. 7.19, 36.40, 45.12, 11.29). A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 434).

β) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Durch freiwilliges Verdunsten der gemischten Lsgg. der Einzelsalze. — Silberglänzende feine zu Kugeln vereinigte Nadeln. Zll. in W. 100 T. bei 20° gesättigter Lsg. von Na_2SO_4 geben eine Lsg., die 1.5872 g ThO_2 enthält. — Gef. 10.06 % Na_2O, 39.81 ThO_2, 35.70 SO_3 (ber. 9.17, 39.35, 35.50). CLEVE (18).

γ) *Mit 12 Mol.* H_2O. — Ein Überschuß von $Th(SO_4)_2$ wird einige Stunden lang mit einer mäßig konz. Lsg. von Na_2SO_4 geschüttelt. Aus der abfiltrierten Lsg. scheiden sich nach einigen Tagen asbestartig verwachsene Nadeln ab, die an der Luft getrocknet werden. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 433).

		ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN	
Na	5.88	6.06	6.45
Th	29.70	30.13	29.85
SO_4	36.81	36.42	36.31
H_2O	27.61	27.63	
$Na_2Th(SO_4)_3,12H_2O$	100.00		

D. *Natriumthoriumfluorid* (?). — NaFl fällt aus $ThCl_4$-Lsg. wesentlich $ThFl_4$, mit wenig NaFl. CHYDENIUS. — War nicht darzustellen. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 432).

E. *Natriumthoriumchloride.* a) $NaThCl_5,10H_2O$. — Aus den gemischten Lsgg. der Einzelsalze. — Bildungswärme aus $NaThCl_5$ +37.65 Kal. Fixierungswärme von $NaThCl_5$ für 1 Mol. H_2O(fl.) +5.79 Kal., (fest) +4.36. Kal. — Lösungswärme —5.74 Kal. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1268).

b) Na_2ThCl_6. — Wie das Li-Salz [S. 175]. — Bildungswärme: +4.3 Kal. — Lösungswärme: +50.04 Kal. CHAUVENET.

F. *Natriumthoriumoxychlorid.* $NaTh(OH)Cl_4$. — Man erhitzt $NaThCl_5,10H_2O$ auf 200° in trockenem HCl. CHAUVENET.

G. *Natriumthoriumphosphate.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — ThO_2 ist vor dem Lötrohr sehr langsam l. in Phosphorsalz. Die Perle wird bei Sättigung nach dem Erkalten milchweiß; sonst bleibt sie klar. BERZELIUS.

b) $Na_2O,4ThO_2,3P_2O_5$. α) *Orthophosphat*[?]. — Man löst ThO_2 in geschm. zur Weißglut erhitztem Phosphorsalz bis zur Sättigung und behandelt die M. nach dem Erkalten mit HCl. ThO_2 löst sich träge und in sehr kleiner Menge vor dem Gebläse zu einem klaren farblosen Glase. Über dem Bunsenbrenner krist. die Verb. aus. K. A. WALLROTH (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **40**, Nr. 3, 41; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 321; *J. B.* **1883**, 319). Na_3PO_4 allein gibt (wegen der schweren Schmelzbarkeit) mit Th keine Doppelsalze; unter Zufügung von NaCl dasselbe Prod. wie $Na_4P_2O_7$ [Verb. d)]. L. TROOST u. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **105**, 34; *J. B.* **1887**, 554). — U. Mk. gut ausgebildete Prismen. Schm. nicht auf dem Platinblech. Unl. in allen Säuren. — Gef. in Prodd. von zwei verschiedenen Darstt. 68.23 bzw. 68.23% ThO_2, 27.77 P_2O_5 (ber. 68.39, 27.59). WALLROTH.

β) *Metaphosphat*[?]. — Man verfährt wie beim K-Salz [S. 171]. Die Menge der Th-Verb. muß genügend sein. — Langgezogene trikline Prismen, die energisch auf polarisiertes Licht einwirken. $D.^{16}$ 5.62. L. in HNO_3 und HCl. — Gef. 68.84% ThO_2, 27.12 P_2O_5 (ber. 68.75, 27.22). L. TROOST u. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **105**, (1887) 30; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 238).

c) Na_2O,ThO_2,P_2O_5. — Man löst von ThO_2 vollständig freies $ThCl_4$ in geschm. $Na_4P_2O_7$, läßt langsam erkalten und zieht mit W. aus. — Die hinterbleibenden Kristalle gehören wahrscheinlich dem triklinen System an. — Gef. 56.70% ThO_2, 30.18 P_2O_5 (ber. 56.78, 30.06). TROOST u. OUVRARD (a. a. O., 33).

d) $2Na_2O,ThO_2,2P_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $Na_4Th(P_2O_7)_2,2H_2O$. — Man löst $ThP_2O_7,2H_2O$ in sd. gesättigter Lsg. von $Na_4P_2O_7$, läßt abkühlen und mehrere Tage stehen. — Weißes kristallinisches Pulver. Die Lsg. wird weder durch NH_3 noch durch Oxalsäure gefällt. — Gef. (über H_2SO_4 getrocknet) 17.16% Na_2O, 36.67 ThO_2, 39.04 P_2O_5 (ber. 17.46, 37.47, 40.00). CLEVE (21).

e) $5Na_2O,2ThO_2,3P_2O_5$. — 1. Man verfährt (α) wie bei K_2O,ThO_2,P_2O_5 [S. 172], auch (β) unter Zusatz von NaCl. — 2. Man nimmt statt $Na_4P_2O_7$ ein Gemenge von Na_3PO_4 und NaCl. Mit Na_3PO_4 allein wird die Schmelze nicht fl. genug. — Nach (1,α) unl. Kristallpulver aus mkr. farnkrautartigen Blättern oder hexagonalen Rosetten, die sehr dünn und leicht zerbrechlich sind. Nach (1,β) und (2) dickere und reinere Kristalle, die energisch auf polarisiertes Licht einwirken. $D.^7$ 3.843. L. in HNO_3. — Gef. 41.58% ThO_2, 34.17 P_2O_5 (ber. 41.71, 33.65). TROOST u. OUVRARD (a. a. O., 32, bzw. 240).

H. *Natriumthoriumborat*[?]. — ThO_2 ist vor dem Lötrohr sehr langsam l. in Borax. BERZELIUS.

J. *Natriumthoriumkarbonat.* a) *Allgemeines.* — ThO_2 ist vor dem Lötrohr unl. in Na_2CO_3, BERZELIUS; entwickelt nicht CO_2. HJORTDAHL (*Compt. rend.* **61**, 175; *J. B.* **1865**, 185).

b) $Na_6Th(CO_3)_5,12H_2O$. — 1. Man tropft die Lsg. von $ThCl_4$ oder $Th(NO_3)_4$ in einen Überschuß von sd. Na_2CO_3-Lsg., wobei unter Entw. von CO_2 weiße Flocken gebildet werden, die sich beim Umrühren sogleich wieder lösen, und versetzt die filtrierte Lsg. mit A. bis zur beginnenden Trübung. CLEVE. — 2. Auf dem Wasserbade erwärmte $NaHCO_3$-Lsg. wird unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 mit $Th(OH)_4$ allmählich gesättigt, und die filtrierte Lsg. mit dem gleichen Vol. abs. A. versetzt. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 436). — Nach (1) kleine gut ausgebildete durchsichtige, CLEVE, nach (2) große klare prismatische Kristalle. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN. Verliert über H_2SO_4 8 Mol. H_2O (gef. 16.50%, ber. 16.22), bei 100° noch 2 Mol. Wird durch W. zersetzt. CLEVE. Wl. in k. W.; die Lsg. scheidet beim Erwärmen $Th(OH)_4$ ab. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN.

	Berechnet	CLEVE Gefunden	
Na_2O	20.95		20.93
ThO_2	29.95	29.76	30.00
CO_2	24.77	23.66	

	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
Na	15.57	15.90	15.71
Th	26.22	26.00	26.33
CO_3	33.84	33.72	32.65

K. *Natriumthoriumoxalat.* $Na_4Th(C_2O_4)_4,6H_2O$. — Analog der Darst. von $K_4Th(C_2O_4)_4,4H_2O$ nach CLEVE [S. 172] erhalten. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 438).

L. *Natriumthoriumtartrat.* $Na_2(ThO)(H_4C_4O_6)_2,8H_2O$. *Bzw.* $ThO(H_4C_4O_6Na)_2,8H_2O$. — Wie das K-Salz [S. 173]. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (a. a. O., 439).

K.)	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
Na	11.72	12.02	12.20
Th	29.65	29.54	29.84
C_2O_4	44.87	43.30	43.21

L.)	Berechnet	ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN Gefunden	
Na	6.26	5.68	6.67
Th	31.62	30.97	31.34
H	3.27	2.81	
C	13.07	12.76	

THORIUM UND BARYUM.

Baryumthoriumphosphat. — Nach der bei $CaTh(PO_4)_2$ beschriebenen Methode erhält man aus $BaCl_2$ nur amorphe Prodd. von wechselnder Zusammensetzung. A. COLANI (*Compt. rend.* **149**, (1909) 209).

THORIUM UND STRONTIUM.

Strontiumthoriumphosphat. $SrTh(PO_4)_2$. — Darst. wie bei $CaTh(PO_4)_2$. — Ungefärbte optisch aktive sehr kleine Kristalle. — Gef. 20.0% SrO, 52.1 ThO_2, 27.4 P_2O_5 (ber. 20.2, 51.8, 27.8). COLANI.

THORIUM UND CALCIUM.

Calciumthoriumphosphat. $CaTh(PO_4)_2$. — Man erhitzt Thoriummetaphosphat im CO_2-Strom mit der zehnfachen Menge seines Gew. an $CaCl_2$, das vorher in trocknem HCl geschm. ist, läßt langsam erkalten und nimmt mit W. auf, dem ein wenig HCl zugesetzt ist. — Weiße kleine sehr glänzende, optisch inaktive Nadeln. — Gef. 12.4 bzw. 11.9% CaO, 58.0 ThO_2, 30.4 P_2O_5 (ber. 12.1, 57.1, 30.7). COLANI.

THORIUM UND MAGNESIUM.

Magnesiumthoriumnitrat. $MgTh(NO_3)_6,8H_2O$. — Eine Lsg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 1 Mol. $Mg(NO_3)_2$ in W. wird mit dem gleichen Vol. HNO_3 (D. 1.4) versetzt und über H_2SO_4 stehen gelassen. Trocknen auf Thon, zwischen Filtrierpapier und kurze Zeit über H_2SO_4 und KOH. Die Konz. der Säure sowie das Verhältnis der Nitrate zu einander läßt sich innerhalb weiter Grenzen variieren. — Große farblose wasserhelle glänzende Kristalle. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce und des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 70); R. J. MEYER u. JACOBY (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 359). Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.0251 : 1 : 1.5228. $\beta = 97^\circ 3^1/_2'$. Rhomboederähnliche Kombination von c{001} und o{11$\bar{1}$}, untergeordnet p{111}. ($\bar{1}$11) : (001) = *68°50'; (111) : (001) = *60°45'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *83°45'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0) = 78°25'. Schwache negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen senkrecht auf b{010}. 2H (durch c{001} in Zedernholzöl gemessen) = 36°10' für Li-, 37°5' Na-, 37°45' Tl-Licht. A. SACHS (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 163). [In anderer Stellung nach P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 162).] Sehr hygroskopisch. Verwittert im Exsikkator sehr langsam. Läßt sich durch Erhitzen nicht entwässern, ohne auch N_2O_5 zu verlieren. — Gef. 3.10% Mg, 30.19 Th, 47.5 NO_3 (ber. 3.16, 30.07, 48.13). R. JACOBY; MEYER u. JACOBY.

THORIUM UND ALUMINIUM.

Thoriumaluminium. $ThAl_3$. — 1. Bei der Darst. von $ThSi_2$ als Nebenprod. O. HÖNIGSCHMID (*Compt. rend.* **142**, 157; *Monatsh.* **27**, 205; *C.-B.* **1906** I, 530). — 2. In größerer Menge durch direkte Vereinigung von Th und Al in der Leere bei hoher Temp. oder durch Reduktion des Kaliumthoriumfluorids mit Al oder des ThO_2 mit Al im elektrischen Ofen. Man trennt die Kristalle vom Al durch Einw. von KOH. — U. Mk. prismatische hexagonale feine Nadeln von metallischem Glanz und der Farbe des Al. An der Luft unveränderlich. Oxydiert sich bei Rotglut und brennt mit lebhaftem Glanz. Brennt in Fl und Cl; von Br und J-Dampf ohne Entflammung angegriffen. Von geschm. KOH, NaOH und Alkalikarbonaten unter Entflammung oxydiert. Wird durch alle Mineralsäuren angegriffen. Alkalische Lsgg. wirken nicht. — Gef. 73.9 bzw. 74.3% Th, 25.7 bzw. 25.5 Al (ber. 74.1, 25.9). O. HÖNIGSCHMID (*Compt. rend.* **142**, 280; *C.-B.* **1906** I, 737).

THORIUM UND SILICIUM.

A. *Thoriumsilicide.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — 1. Durch Zusammenschmelzen. ÉTARD bei H. MOISSAN u. M. GUICHARD (*Traité Chim. minér., Paris* **1904**, III, 883). — 2. Silicium wirkt bei den Tempp. des Lichtbogenofens auf ThO_2 ein. Man verreibt 10 g ThO_2 mit 3.5 g krist. Si innig, erhitzt das Gemenge nach dem Einstampfen in einen Magnesittiegel mit 100 bis 110 Amp. 7 Minuten und wäscht nach dem Erkalten das metallisch und kristallinisch aussehende Prod. mit HCl und w. 2%ig. KOH zur Entfernung des ungebundenen Si. — Schmp. offenbar außerordentlich hoch. Gegen stärkere KOH unbeständig. E. WEDEKIND u. K. FETZER (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1032).

b) $ThSi_2$. — Man mischt 15 g Kaliumthoriumfluorid mit 60 g K_2SiFl_6 in einem feuerfesten Thontiegel, verteilt in das Gemisch 50 g Al in Form haselnußgroßer Stücke, erhitzt $^1/_2$ Stunde auf die höchste Temp. des Perrot-Ofens, läßt langsam erkalten, löst das überschüssige Si und Al in KOH und wäscht mit KOH, verd. HCl und A. — Große quadratische Kristalllamellen, deren Farbe und metallisches Aussehen an sehr reinen Graphit erinnern. $D.^{16}$ 7.96. — Wird von H bei Rotglut nicht angegriffen. An der Luft entzündet es sich nur in fein verteiltem Zustande und verändert sich bei gewöhnlicher Temp. nicht. Verbrennt beim Erhitzen in O mit blendendem Licht. Brennt im Dampf von S und Se bei deren Siedetempp., in Fl bei gelindem Anwärmen mit hellem Aufleuchten, desgleichen in Cl bei einer unterhalb Rotglut liegenden Temp. Br und J greifen bei noch höherer Temp. ohne Feuererscheinung an. Brennt in HCl bei Rotglut. HNO_3, konz. oder verd., greift nur langsam an, noch langsamer konz. H_2SO_4, während verd. sich wie HCl verhält. Verd. oder konz. Halogenwasserstoffsäuren lösen langsam bei gewöhnlicher Temp., sehr schnell in der Hitze. 10%ige KOH greift nicht an. Geschm. $KHSO_4$ löst langsam bei Rotglut. O. Hönigschmid (*Monatsh.* **27**, 205; *Compt. rend.* **142**, 157 u. 280; *C.-B.* **1906** I, 530 u. 737).

		Hönigschmid			
Th	80.4	80.2	80.3	80.4	80.4
Si	19.6	18.5	19.1		
(Al		0.6	0.5	0.9	1.2)
$ThSi_2$	100.0	99.3	99.9		

Die für Si gef. etwas zu niedrigen Zahlen stammen wohl von geringen Beimengungen von $ThAl_3$ [siehe dieses]. Hönigschmid.

B. *Thoriumsilikate.* — Durch monatelange Einw. von wss. $Th(NO_3)_4$- und Na_2SiO_3-Lsgg. auf einander in geeigneten Apparaten wurde versucht, eine [krist.?] Verb. darzustellen. A. Duboin (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 363).

a) $ThSiO_4$. α) *Wasserfrei.* — Man erhitzt ein Gemenge von ThO_2, SiO_2 und $CaCl_2$ (wobei das letztere als Lösungsmittel dient) nahe bis zur Hellrotglut, läßt langsam erkalten, entzieht der erstarrten Schmelze durch sd. W. das $CaCl_2$ und wäscht den Rückstand mit verd. Säure. — Längliche prismatische Kristalle des rhombischen Systems. $D.^{16}$ 6.82. In Säuren unl. Durch $KHSO_4$ aber angreifbar. — Gef. 81.80% ThO_2, 18.01 SiO_2 (ber. 81.57, 18.43). L. Troost u. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **105**, (1887) 256; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 244; *J. B.* **1887**, 556).

β) *Wasserhaltig.* — Natürlich als *Orangit* und als *Thorit* [s. S. 75 u. 78, sowie ds. Handb., 6. Aufl. II, 1, 880). Über ihren Zerfall im elektrischen Flammenbogen vgl. S. 82 und 107.

b) $ThSi_2O_6$. — Ähnlich wie bei a) [2 Mol. SiO_2] (1100°) erhält man ein Gemisch von durchsichtigen Kristallen [a)] und undurchsichtigen Körnern. — Die mit einer Lupe ausgesuchten Körner wirken energisch auf das polarisierte Licht und gehören zum triklinen System. $D.^{25}$ 5.56. $KHSO_4$ greift an. — Gef. 68.68% ThO_2, 29.61 SiO_2 (ber. 69.00, 31.00). Troost u. Ouvrard.

C. *Thoriumsilicofluoride.* a) *Basisch.* $Th(OH)_2SiFl_6$ [?]. — In Berührung mit H_2SiFl_6 verwandelt sich $Th(OH)_4$ unter starker Vergrößerung des Vol. schließlich in ein aus feinen durchsichtigen Nadeln zusammengesetztes Pulver (während in der überstehenden Fl. kaum eine Spur Th bleibt). Dieses gibt beim Trocknen über H_2SO_4 große Mengen saurer Dämpfe ab

und hinterläßt ein weißes, leichtes und voluminöses Pulver. — In diesem gef. 56.96 % Th (ber. 57.32). P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 6, 11).

b) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Weißer Nd., der mit dem unreinen $ThFl_4,4H_2O$ verwechselt werden kann. ÉTARD bei MOISSAN u. GUICHARD.

D. *Kaliumthoriumsilikat.* $K_2O,ThO_2,2SiO_2$. — Man schm. in einem Platintiegel KFl, löst darin pulverisierten Quarz (was schnell vor sich geht), gibt in kleinen Mengen ThO_2 hinzu, das sich in der Schmelze langsam auflöst, läßt langsam erkalten, schm. diese M. mit KCl nieder und erhitzt zweckmäßig hierbei 72 Stunden, wobei das Lösungsmittel (KCl) langsam verdampft, nimmt nach dem Erkalten mit W. auf und trennt das überschüssige SiO_2 durch eine schwere Fl. (Alkalimercurijodid) von Verb. D.). — Doppelbrechende Kristalle (pseudohexagonal nach Art des Arragonits). Monoklin oder rhombisch? D.^{0} 4.44. Wird von Säuren leicht zersetzt. A. DUBOIN (*Compt. rend.* **146**, (1908) 489; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, (1909) 361).

		DUBOIN	
K_2O	19.64	20.41	20.07
ThO_2	55.276	54.48	54.65
SiO_2	25.078	24.82	24.61
$K_2O,ThO_2,2SiO_2$	100.000	99.71	99.33

THORIUM UND CHROM.

Thoriumchromate. — S. a. S. 102.

a) *Basisch.* α) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — $K_2Cr_2O_7$ gibt mit $ThCl_4$ erst nach Zusatz von NH_3 einen gelben Nd. mit 75.09 % ThO_2. CHYDENIUS.

β) $Th(OH)_2CrO_4$. — Eine Lsg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ wird mit einer Lsg. von 3 Mol. K_2CrO_4 behandelt. Der anfänglich fallende Nd. löst sich, wenn sämtliches K_2CrO_4 zugesetzt ist, wieder auf. Aus der Lsg. fällt die Verb. — Goldgelbe Kristalle. — Gef. 60.70 % Th, 13.29 Cr (ber. 60.66, 13.70). CH. PALMER (*Am. Chem. J.* **17**, 374; *C.-B.* **1895** II, 14; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.*, 345).

b) *Normal.* $Th(CrO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man löst frisch bereitetes $Th(OH)_4$ in wss. CrO_3 (geht anfangs schnell, später etwas langsamer) und läßt stehen. — 2. Man mischt die sd. Lsgg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 2 Mol. $K_2Cr_2O_7$. Aus k. Lsgg. scheidet sich das Salz erst nach 24 Stunden ab. — Orangefarbiges feinkristallinisches Pulver. — Gef. 48.55 % Th, 21.29 Cr, 3.57 H_2O (ber. 48.05, 21.71, 3.73). PALMER.

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Man trägt frisch gefälltes $Th(OH)_4$ in kleinen Anteilen in eine k. CrO_3-Lsg. ein, filtriert beim ersten Erscheinen der orangefarbigen Flocken [α)] und verdunstet das Filtrat in der Luftleere. PALMER. — 2. Man kocht eine Lsg. von $Th(NO_3)_4$ (1 Mol.), die möglichst wenig freie Säure enthält, einige Zeit mit CrO_3 (2 Mol.), oder besser mit $K_2Cr_2O_7$ oder $Na_2Cr_2O_7$. L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 688). — Orangefarbige Schüppchen, PALMER; mkr. spitzwinklige flache rhombische Tafeln. HABER. Das dritte Mol. H_2O entweicht erst bei 180°. PALMER. L. in mäßig konz. Mineralsäuren. HABER.

	Berechnet	Palmer Gefunden	
Th	44.71	45.12	45.26
Cr	20.20	20.12	19.70
H_2O	3.46	3.25	3.15
$2H_2O$	6.90	6.88	6.96

	Berechnet	Haber Gefunden	
ThO_2	50.965	50.28	50.16
Cr_2O_3	29.34	29.13	28.96
H_2O	10.42	10.25	

γ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — $Th(OH)_4$ ist ll. in wss. CrO_3. Man verdunstet diese Lsg. oder die von $ThCl_4$ und CrO_3 und reinigt durch Lösen in W. und Verdunsten neben H_2SO_4. — Gelbe undeutliche Kristalle. Wird bei 100° wasserfrei. Die Lsg. trübt sich nicht beim Kochen. — Gef. 44.16 % ThO_2, 23.07 H_2O (ber. 43.72, 23.49). Chydenius.

THORIUM UND WOLFRAM.

A. *Thorowolframsäure* [?]. — Zahlreiche Verss., ThO_2 in sauren Wolframaten zu lösen und die komplexe Säure darzustellen, mißglückten. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 285).

B. *Thoriumwolframate.* — 1 Mol. ThO_2 gibt beim Erhitzen mit 2 Mol. WO_3 die Verb. [?] ThW_2O_8. Konsort. f. elektrochem. Ind. u. W. Nernst (*D. R.-P.* 184704 (1906) *C.-B.* **1907** II, 761). — Über Ndd. in Lsgg. siehe S. 102.

C. *Natriumthoriumwolframat.* $Na_4Th(WO_4)_4$. — Man löst in Ggw. von überschüssiger Wolframsäure $Th(OH)_4$ in einer Lsg. von Natriumwolframat. — Mk. sehr schön ausgebildete tetragonale Kristalle. — Gef. 9.38 % Na_2O, 19.24 bzw. 19.56 ThO_2, 70.75 WO_3, Summe 99.37 (ber. 9.42, 20.18, 70.40). M. A. Högbom (*Bull. soc. chim.* [2] **42**, 2; *J. B.* **1884**, 397).

D. *Thoriumsilicowolframsäuren.* — G. Wyrouboff (a. a. O., 300) bezeichnet a) als basisch, b) als normal, c) als sauer, während nach ds. Handb. III, **1**, 857 a) als normal, b) und c) als sauer anzusehen sind.

a) $2ThO_2,SiO_2,12WO_3,xH_2O$. — Durch doppelte Umsetzung aus $4Na_2O,SiO_2,12WO_3,7H_2O$. — Völlig unlöslich. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 300).

b) $ThO_2,SiO_2,12WO_3,xH_2O$. α) *Mit 27 Mol. H_2O.* — Man läßt die gemischte Lsg. von 1 Mol. $SiO_2,12WO_3,33H_2O$ und von 2 Mol. $Th(NO_3)_4$ bei gewöhnlicher Temp. kristallisieren. — Ziemlich große trigonale sehr klare Rhomboeder. c{111} und r{100}. a : c = 1 : 2.6653. α = 56°19′. (100) : (01̄0) = 69°6′, (100) : (111) = *72°0′. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst.* **1908**, II, 659)]. Nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge etwa positiv einachsig, außerordentlich wenig doppelbrechend, mit den eigentümlichen Polarisationsfarben wie bei den entsprechenden Verbb. des Ca, Ce, La, Di; nach sehr kurzer Zeit deformiert sich das schwarze Kreuz und verschwindet. Verwittert leicht an der Luft. Verliert bei 105° 20 Mol. H_2O (gef. 9.85 %, ber. 10.01). Außerordentlich löslich. — Gef. 7.46 % ThO_2, 78.93 ($SiO_2,12WO_3$), 13.65 H_2O, Summe 100.04 (ber. 7.35, 79.13, 13.51). Wyrouboff.

β) *Mit 30 Mol. H_2O.* — 1. Man verdunstet die Lsg. bei niedriger Temp. — 2. Man verdunstet unter 15° eine Lsg. von 1 Mol. Th- und 3 Mol. Ca-Silicowolframat. — Trigonale taflige Rhomboeder. c{111} mit r{100} und s{110}. a : c = 1 : 2.4776, α = 59°30′. (100) : (01̄0) = 70°18′, (100) : (111) = *70°44′, (110) : (101) = 90°24′, (110) : (111) = 55°2′. Ziemlich stark positiv doppelbrechend. Mit optischen Anomalien. [Vgl. a. P. Groth (a. a. O., 659).] Die Kristalle gleichen sehr denen der Silicowolframsäure und der Silicowolframate des Li, Ca, Ba mit 24 Mol. H_2O. — Verliert bei 105° 22 Mol. H_2O (gef. 10.82 %, ber. 10.85). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **28**, (1905) 230).

		nach Wyrouboff (1)	(2)
ThO_2	7.24		7.20
$SiO_2,12WO_3$	77.96		77.69
H_2O	14.80	15.01	15.03
$ThO_2,SiO_2,12WO_3,30H_2O$	100.00		99.92

c) $ThO_2,4H_2O,3(SiO_2,12WO_3),45H_2O$. — Man verdunstet die mit überschüssiger HNO_3 versetzte Lsg. von b, α) gegen 30°. — Ziemlich kleine stark glänzende trikline Prismen, von ähnlicher Form wie die Kristalle des entsprechenden Hg-Salzes. Da der Glanz beim Abwischen sofort verschwindet, muß man nach dem Abdekantieren der Mutterlauge bei 30° trocknen. a : b : c = 1.0721 : 1 : 1.1403. α = 95°47′; β = 95°06′; γ = 90°16′. Würfelähnliche Kombination von a{100}, b{010}, c{001}, untergeordnet auch {111}. (111) : (001) = *52°0′, (111) : (010) = 50°26′, (111) : (100) = 53°42′. Ziemlich stark negativ doppelbrechend. Ebene der optischen Achsen und erste Mittellinie senkrecht zu a{100}; gegen die b-Achse ist die Ebene der optischen Achsen um 19°, gegen die c-Achse um 65°54′ geneigt. Verwittert nicht. Verliert bei 105° 31 Mol. H_2O (gef. 5.75%, ber. 5.76). — Gef. 2.96% ThO_2, 87.88 $(SiO_2,12WO_3)$, 9.11 H_2O, Summe 99.95 (ber. 2.73, 88.16, 9.11). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896) 301).

E. *Calciumthoriumsilicowolframat.* $2(CaO.ThO_2)SiO_2,12WO_3,27H_2O$, worin CaO : ThO_2 = 5.12 : 1. — Man verdunstet eine Lsg. des Ca- und Th-Salzes im Verhältnis 3 : 1 Mol. bei 25° bis 30°. Unter 15° entsteht $ThO_2,SiO_2,12WO_3,30H_2O$. — Die Kristalle ähneln denen von $ThO_2,SiO_2,12WO_3,30H_2O$, zeigen aber nur das ursprüngliche Rhomboeder mit einer Basis. Die positive Doppelbrechung ist sehr schwach. — Gef. 2.23% CaO, 2.14 ThO_2, 81.32 $(SiO_2,12WO_3)$, 14.12 H_2O, Summe 99.91 (ber. 2.38, 2.12, 81.62, 13.88). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **28**, (1905) 231).

THORIUM UND MOLYBDÄN.

Thoriummolybdat. — S. a. S. 102. — 1. Man fällt Thoriumsalze durch Alkalimolybdat. Berzelius. — 2. Man mischt schwach saure Lsg. von $ThCl_4$ mit einer ammoniakalischen von Ammoniummolybdat. Chydenius. — Weiße Flocken. Berzelius. Chydenius.

THORIUM UND URAN.

A. *Uranothoriumoxyd. Mischkristalle.* — Bei längerem Schmelzen eines Gemenges von U_3O_8 und ThO_2 mit Boraxglas im Platintiegel erhält man oktaedrische Kristallisationen, die der Hauptsache nach aus UO_2 und ThO_2 in wechselnden Mengen bestehen. ThO_2 und UO_2 sind demnach isomorph. W. F. Hillebrand (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **113**, 41, 249; *Z. anorg. Chem.* **3**, 249; *C.-B.* **1893** I, 925; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 283).

Thorianit und *Uraninit.* — Siehe S. 77 und 79. — Künstlich durch Verdampfen der kolloiden Lsgg. unter B, a) und B, b). Szilard.

B. *Thorium, Uran und Stickstoff.* a) *Durch Uranylnitrat peptonisiertes Thoriumhydroxyd.* — Man mischt frisch gefälltes, mit h. W. gut ausgewaschenes $Th(OH)_4$ mit Uranylnitrat-Lsg. und erwärmt. $Th(OH)_4$ nimmt dabei rötliche Farbe an, und die Lsg. bildet mit dem Nd. ein kolloides Gemisch. Isoliert man den Nd. durch Zentrifugieren und trocknet, ohne ihn auszuwaschen, in der Leere über H_2SO_4, so erhält man karminrote durchsichtige, aber völlig amorphe Blättchen. — 2. Erhitzt man das bei (1) erwähnte Gemisch in einem schmiedeisernen Gefäß in einer leicht bedeckten Schale unter mindestens 15 Atm. Druck auf 200°, so entsteht, wenn die Uran-Lsg. genügend konz. ist, eine klare Fl., die einen schweren rötlichen Nd. enthält, der beim Waschen mit W. oder A. eine kolloide Lsg. bildet. — 3. Trägt man in eine sd. etwa 2%ige Uranylnitrat-Lsg. von Zeit zu Zeit frisch gefälltes und gut ausgewaschenes $Th(OH)_4$ ein, so bildet sich eine prächtige rote Lsg. Sie ist sehr konz., ein wenig fluoreszierend, aber niemals opalisierend.

wenn man sorgfältigst nur so viel $Th(OH)_4$ eingetragen hat wie sich löst. Es ist empfehlenswert, vor völliger Sättigung mit dem Zusatz aufzuhören, da der geringste Überschuß völlige Zers. hervorruft. Nach Sättigung wird filtriert. Die Farbe ähnelt sehr der einer alkoh. konz. Erythrosin-Lsg., wird mit zunehmenden Mengen von U nicht intensiver, wohl aber bei steigenden Mengen von Th. (Die mit $Th(NO_3)_4$ bereitete kolloide Thoriumhydroxyd-Lsg. färbt sich beim Kochen mit Uranylnitrat nicht rot.) — Gibt mit A. eine klare beständige Fl. Die Verb. kann nicht oberhalb 25° getrocknet werden; einmal trocken, ist sie gegen Licht und Hitze beständig. L. in h. W. und verd. Säuren ohne Zers. Wird beim Erhitzen glänzend schwarz und verwandelt sich schließlich in eine glasartige schwere M. D.[18·2] je nach Darst. 4.82 bis 5.45. Zerfällt beim Einwerfen in W. unter heftigem Zischen und Gas-Entw. in kleine Stücke. $KMnO_4$ wirkt nicht ein. — Gef. 72 bis 74% Th, 4 bis 5.5 U, 12 bis 13 H_2O, 10 bis 11 O. B. Szilard (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1145; *J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 642) [1]. — Glänzend rote fluoreszierende stabile Lsg. Konz. NH_3 fällt: H_2O_2 nicht, färbt aber dunkler unter Entw. von ozonisiertem O_2. $K_4Fe(CN)_6$ fällt, ohne sogleich die Uranyl-Rk. zu geben. — Bei 200° und 15 Atm. fällt ein schwerer rötlicher leicht abfiltrierbarer Nd. (der beim Waschen mit W. oder A. eine nicht klare kolloide Lsg. gibt). — Der Trockenrückstand der Kolloid-Lsg. besteht aus kleinen glänzenden roten, auch u. Mk. amorphen transparenten Fragmenten; unl. in W. und in A., swl. in verd. Säuren (ll. in HNO_3) zu den entsprechenden Salzen. Beim Erhitzen erst bräunlich, zuletzt glänzend schwarz und glasartig, und dann unl. selbst in h. konz. Säuren und in Königswasser. B. Szilard (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 636) [2].

b) *Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Uranylhydroxyd.* — 1. Man löst, entsprechend a), $(UO_2)(OH)_2$ in $Th(NO_3)_4$-Lsg. B. Szilard (*Compt. rend.* **145**, (1907) 463) [3]. — 2. Man erhitzt eine verd. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ und gießt in sie allmählich eine $UO_2(OH)_2$ enthaltende Fl. so, daß man neue Mengen erst zufügt, wenn die alten gänzlich gelöst sind. Wird die Lsg. schwierig, so kocht man und fährt mit dem Zufügen vorsichtig fort, bis die letzte kleine Menge sich nicht mehr löst. — Die filtrierte Fl. ist grünlich gelb und völlig klar, sehr wenig veränderlich, meist ziemlich konz., sehr beständig. Läßt sich durch Verdunsten ohne Veränderung konzentrieren. Gibt beim Trocknen ein amorphes Prod. Ein Teil des in Lsg. befindlichen Prod. geht durch Membranen. B. Szilard [2]. — Durch Verdampfen der Lsg. erhält man einen gelben Körper, dessen Gehalt an Th und U in denselben Grenzen wie beim Uraninit (4% bis 11% Th, 65% bis 74% U) wechselt. Szilard [3].

C. *Thorium, Uran und Schwefel.* a) *Uranothoriumsulfat. Mischkristalle.* — $U(SO_4)_2,8H_2O$ gibt mit dem isomorphen $Th(SO_4)_2,8H_2O$ bei 35° leicht Mischkristalle. Dargestellt wurden solche mit 14.17 $U(SO_4)_2,8H_2O$ und 85.83 $Th(SO_4)_2,8H_2O$ (1.92% UO_2, 39.90 ThO_2), sowie mit 72.96 $U(SO_4)_2,8H_2O$ und 27.04 $Th(SO_4)_2,8H_2O$ (34.06% UO_2, 12.57 ThO_2). G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 345). — Erhitzt man Th enthaltenden Uraninit mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) im geschlossenen Rohr, so erhält man a) ein grünes, b) ein weißes Prod. W. F. Hillebrand u. W. H. Melville (*Am. Chem. J.* **14**, 1; *Chem. N.* **65**, 230; *Ber.* **25**, 408; *J. B.* **1892**, 21).

	Hillebrand u. Melville Gefunden							
	a)				b)			
		Mol.-Verh.		Mol.-Verh.		Mol.-Verh.		Mol.-Verh.
UO_2	49.18	1.00	48.40	1.00	34.34	1.00	36.07	1.00
ThO_2	3.59		5.58		19.84		16.92	
SO_3	32.08	2.05	31.27	1.96	31.48	1.95	32.66	2.05
H_2O	14.18	4.04	14.84	4.13	14.34	3.95	14.35	4.01
	99.03		100.09		100.00		100.00	

b) *Durch Uranylsulfat peptonisiertes Thoriumhydroxyd.* — Man ersetzt bei Darst. von B,a) $(UO_2)(NO_3)_2$ durch $(UO_2)SO_4$. Die Rk. verläuft langsamer. Szilard [1].

D. *Durch Uranylchlorid peptonisiertes Thoriumhydroxyd.* — Man ersetzt bei Darst. von B,a) $(UO_2)(NO_3)_2$ durch $(UO_2)Cl_2$. — Gelbrote Lsg. Szilard [1] [2]. — Eigenschaften ähnlich denen von B,a). Die Verschiedenheit der Färbung gegenüber B,a) wird durch das Anion bedingt. $AgNO_3$ trübt erst nach einigen Stunden langsam. Szilard [2].

E. *Durch Uranylacetat peptonisiertes Thoriumhydroxyd.* — Man ersetzt bei Darst. von B,a) $(UO_2)(NO_3)_2$ durch $(UO_2)(C_2H_3O_2)_2$. Die Rk. verläuft langsamer als bei B,a), aber schneller als bei C,b). Szilard [1].

F. *Ammoniumuranylthoriumoxalat.* $(NH_4)_{10}ThU_2(C_2O_4)_{10},14H_2O$[?]. — Man löst das blaßgrüne Doppeloxalat, das man durch Zufügen von Oxalsäure zu einer Lsg. von Th und U erhält, in $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. und verdampft langsam. — Smaragdgrüne Kristalle. Verliert an der Luft NH_3 und H_2O. C. DE BRERETON EVANS (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 666). [Analysen fehlen.]

G. *Uranthoriumsilikate.* a) $UO_2,3ThO_2,3SiO_2,3H_2O$. — Diese Formel kommt wahrscheinlich dem *Mackintoshit* [S. 73] zu. W. E. HIDDEN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, 98; *J. B.* **1893**, 403).

b) $UO_3,3ThO_2,3SiO_2,6H_2O$. — Diese Formel kommt dem *Thorogummit* [S. 78] zu. Er ist durch Oxydation des UO_2 zu UO_3 und Wasseraufnahme aus Mackintoshit entstanden. HIDDEN u. HILLEBRAND.

THORIUM UND VANADIN.

A. *Thoriumvanadate.* a) $ThO_2,V_2O_5,6H_2O$. *Bzw.* $Th(HVO_4)_2,5H_2O$. — Durch Versetzen einer verd. $ThCl_4$-Lsg. mit einer etwa 8%ig. wss. Lsg. von reinem Ammoniummetavanadat. — Starker Nd., feucht gelb, mit einem Stich ins Grünliche, trocken etwas dunkler und deutlich grüngelb. Verhältnismäßig ll., selbst in verd. Säuren. C. VOLCK (*Z. anorg. Chem.* **6**, 165; *C.-B.* **1894** I, 819). — Gelber in sd. W. unl. Niederschlag. BERZELIUS (*Pogg.* **22**, (1831) 58).

			VOLCK (Mittel)
ThO_2	263.87	47.59	47.66
V_2O_5	182.6	32.93	32.97
$6H_2O$	108.0	19.48	19.54
$ThO_2,V_2O_5,6H_2O$	554.47	100.00	100.17

b) $ThO_2,2V_2O_5,xH_2O$. — L. in Wasser. BERZELIUS.

c) $ThO_2,6V_2O_5,8H_2O$. — Man vermischt eine schwach saure Lsg. von $Th(NO_3)_4$ mit wss. $Na_2O,2V_2O_5$, gießt die schön gelbe Lsg. von einer geringen Menge eines schön gelben voluminösen flockigen Nd. ab und verdampft im Wasserbade. — Braunrotes Pulver. Verliert bei 110° 4²/₃ Mol. H_2O (gef. 5.47%, ber. 5.58), den Rest beim Glühen. P. T. CLEVE (21).

		CLEVE	
ThO_2	17.68	16.86	17.57
V_2O_5	72.75	74.00	74.16
H_2O	9.57		9.90
$ThO_2,6V_2O_5,8H_2O$	100.00		101.63

B. *Ammoniumthoriumphosphorvanadinwolframat.* — Formel zweifelhaft. — Man kocht einen Überschuß von $Th(OH)_4$ mit einer Lsg. von 30 g Ammoniumparawolframat in 700 ccm W. 10 Stunden, setzt 2 g Ammoniumphosphat hinzu, kocht 2 Stunden und hierauf nach Zusatz von Vanadintrioxydhydrat, das aus 8 g Ammonium-m-vanadat erhalten ist, nochmals 2 Stunden. — Aus konz. wss. Lsg. schwarze große glänzende oktaedrische Kristalle. Ll. in W., unl. in organ. Reagenzien. HNO_3 zers. das feste Salz; das gelbe Prod. ist l. in W. Die Lsg. wird durch HNO_3 und sehr langsam durch HCl beim Kochen in der Farbe geändert; NH_3 wirkt nicht; KOH fällt einen grauen Nd., der sich beim Kochen unter Entw. von NH_3 löst; $BaCl_2$ in neutraler Lsg. wirkt nicht, fällt bei Ggw. von NH_3 und beim Kochen einen unl. Nd.; $CdCl_2$ gibt nur in ammoniakalischer Lsg. einen schmutzig grauen Nd., unl. in sd. W., l. in W., das einige Tropfen HCl enthält; $Pb(NO_3)_2$ liefert einen Nd., der sich in W. nur auf Zusatz von etwas HNO_3

löst; $Co(NO_3)_2$ in NH_3-Lsg. fällt flaschengrün, beim Kochen olivgrün; $CuSO_4$ fällt nicht, die Lsg. in NH_3 gibt einen schmutziggrauen, in sd. W. unl. Nd.; die dunkelbraune Fällung durch $AgNO_3$ ist etwas l. in W., die olivgrüne durch ammoniakalisches $AgNO_3$ völlig beim Kochen; $HgNO_3$ gibt einen hellgrünen Nd., ll. in W., das mit einigen Tropfen HNO_3 versetzt ist. A. Rogers u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1223).

		Rogers u. Smith	
		Gefunden	
$(NH_4)_2O$	5.42	5.40	5.41
ThO_2	0.77	0.80	0.79
WO_3	59.31	58.94	59.13
P_2O_5	2.52	2.71	2.61
H_2O	15.95	15.84	15.89

THORIUM UND MANGAN.

Manganothoriumnitrat. $MnTh(NO_3)_6,8(?)H_2O$. — Konnte nur im Gemenge mit 25 % $Th(NO_3)_4,6H_2O$ erhalten werden. — Man engt die gemischten Lsgg. von $Th(NO_3)_4$ und $Mn(NO_3)_2$ sehr stark ein. — Fast farblose, aus übereinanderliegenden Tafeln bestehende Kristallaggregate. — Gef. 4.93 % Mn, 31.25 Th, 44.2 NO_3. — Es liegt keine Mischung der Einzelsalze vor, da sonst der Gehalt an H_2O viel größer sein müßte, als er gef. wurde. R. Jacoby (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce und des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 76).

THORIUM UND ARSEN.

Thoriumarsenate. a) *Wohl von wechselnder Zusammensetzung.* — Man fällt neutrale oder saure Thoriumsalz-Lsgg. mit Arsensäure oder Natriumarsenat. — Weißer flockiger Nd. Unl. in W. und Arsensäure. J. J. Berzelius (*Pogg.* **16**, (1829) 412).

b) *Gemenge basischer Salze von veränderlicher Zusammensetzung.* — Man läßt in ungenügender Menge Arsensäure auf ein Th-Salz wirken. — Amorpher Niederschlag. G. A. Barbieri (*Atti dei Linc. Rend.* [5] **19**, (1910) II, 643).

c) $Th(HAsO_4)_2,6H_2O$. — 1. Man fügt zu einer fast sd. $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit 2 % ThO_2 eine 40 %ige Arsensäure-Lsg. (4 Mol. auf 1 At. Th). Es bildet sich ein pulvriger kristallinischer sehr schwerer Nd., der sich bald auf dem Boden ablagert. In der Kälte konnte der Nd. zunächst amorph erhalten werden, wurde aber dann doch kristallinisch (die Umwandlung wird durch Erwärmen und Zufügen von einigen Tropfen HNO_3 erleichtert). Bei k. sehr verd. Lsgg. tritt zunächst kein Nd. auf, doch wird die Fl. allmählich zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich ganz langsam in ein kristallinisches Pulver verwandelt. Man filtriert auf der Saugpumpe, wäscht schnell (sonst tritt Hydrolyse ein) und trocknet an der Luft auf Filtrierpapier. — 2. Man behandelt Verb. d) mit W. — Kristallinisches Pulver von mkr. Würfelchen. Verliert trocken an der Luft etwas Kristall-H_2O. Unl. in W., das bei längerer Einw. Hydrolyse bewirkt, in verd. HNO_3 und Arsensäure. Barbieri.

d) $Th(H_2AsO_4)_4,4H_2O$. — Man fügt zu $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit 5 % ThO_2 in der Kälte eine 50 %ige Arsensäure-Lsg. (8 Mol. auf 1 At. Th). Nach längerer oder kürzerer Zeit bilden sich an der Oberfläche der Fl. Kristalle, dann erfüllt sich die Fl. gänzlich mit Nadeln, die auf der Saugpumpe abfiltriert werden. — Weiße voluminöse M. von feinen glänzenden nadelförmigen und (u. Mk.) kubischen Kristallen, die etwas an Baumwolle erinnert. Wird durch W. zu c) zers. Sonstige Eigenschaften wie bei Verb. c). Barbieri.

c)	Berechnet	Barbieri Gefunden	
ThO_2	42.61	42.45	42.78
As_2O_5	37.06	37.62	37.39

d)	Berechnet	Barbieri Gefunden	
ThO_2	30.44	30.15	30.52
As_2O_5	52.96	53.24	52.40

THORIUM UND TELLUR.

a) *Thoriumtellurit.* — Läßt sich in leichten weißen voluminösen Flocken fallen. Unl. in einem Überschuß von Th-Salz. BERZELIUS (*Pogg.* **32**, (1834) 607).

b) *Thoriumtellurat.* — Weißer flockiger Nd. Unl. im Überschuß des Thoriumsalzes. BERZELIUS (a. a. O., 595).

THORIUM UND ZINK.

Zinkthoriumnitrat. $ZnTh(NO_3)_6,8H_2O$. — Aus einer Lsg. von 1.5 Mol. $ZnCO_3$ und 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ in HNO_3, D. 1.25. Trocknen auf Thon und zwischen Filtrierpapier. — Große farblose wasserhelle, oft treppenförmig ausgehöhlte Kristalle, sehr ähnlich denen des $MgTh(NO_3)_6,8H_2O$. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce und des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 72); R. J. MEYER u. R. JACOBY (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 386). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0437 : 1 : ?. Vorherrschend c{001} und o{11$\bar{1}$}. ($\bar{1}$11) : (001) = *69°20′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 85°0′. Schwache negative Doppelbrechung; optische Achsenebene senkrecht zu b{010}. Erste Mittellinie fast normal zu c. 2H (in Cedernholzöl) = 19°0′ für Li-, 19°20′ Na-, 19°40′ Tl-Licht. SACHS (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 163). [S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 163).] Verliert bei 65° unter Zerfall 2 Mol. H_2O. Äußerst hygroskopisch. JACOBY; MEYER u. JACOBY.

	Berechnet	JACOBY Gefunden	
Zn	8.02	7.79	
Th	28.56	28.22	28.17
NO_3	45.72	44.4	

THORIUM UND ZINN.

Stannithoriumsulfat. $SnTh(SO_4)_4,2H_2O$. *Bzw.* $Sn[(SO_4)_2(SO_4H)_2(OH)_2]Th$. — Man erhitzt $Th(SO_4)_2$ (1 Mol.) mit einer Lsg. von Zinnsäure (mindestens 2 Mol.) in konz. H_2SO_4 etwa zwei Stunden. — Feine Nadeln. Durch W. zers.; das Kristallwasser ist sehr fest gebunden. R. F. WEINLAND u. H. KÜHL (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 252).

	Berechnet	WEINLAND u. KÜHL Gefunden		
Sn	15.42	15.45	15.52	
Th	30.16	30.1	30.25	30.16
SO_4	49.77	50.3	49.95	

THORIUM UND THALLIUM.

A. *Thallothoriumnitrat.* [?] — Konnte nicht erhalten werden [vgl. a. S. 120]. Bei Zimmertemp. scheidet sich unverändertes $TlNO_3$ ab, beim Erhitzen wird es zu Thallinitrat oxydiert. R. JACOBY (*Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce u. des Th, Dissert., Berlin* **1901**, 70).

B. *Thallothoriumkarbonat.* $Tl_6Th(CO_3)_5$. — Man versetzt eine Lsg. von $Th(OH)_4$ in wss. $(NH_4)_2CO_3$ mit einer verd. Lsg. von $TlNO_3$, worauf sich bald ein kristallinisches Pulver ausscheidet, das jedoch stets überschüssiges Tl_2CO_3 beigemengt enthält (s. Analyse). A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 437).

		Rosenheim, Samter u. Davidsohn	
Tl	69.69	71.63	71.40
Th	13.23	12.55	12.46
CO_3	17.08	16.20	
$Tl_6Th(CO_3)_5$	100.00		

THORIUM UND BLEI.

Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Bleihydroxyd. — Fügt man zu $Th(NO_3)_4$-Lsg. sehr reines in W. suspendiertes $Pb(OH)_2$ [s. a. S. 87] (oder $PbCO_3$) im Überschuß, so fällt $Th(OH)_4$, und $Pb(NO_3)_2$ bleibt in Lsg. Die (ohne Überschuß) an $Pb(OH)_2$ sorgfältig gesättigte klare Lsg. scheidet beim Konzentrieren in der Leere über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. zuerst gut ausgebildete große, dann kleinere Kristalle von $Pb(NO_3)_2$ ab, von denen man (wenn die Lsg. anfängt sehr konz. zu werden) nach Zusatz von abs. A. abfiltriert. Es bleibt eine sauer reagierende kolloide Lsg., welche die Rkk. des Pb und nicht die typischer Kolloide gibt. Den Trockenrückstand bilden kleine glänzende glasartige durchsichtige Lamellen, ll. in W. und in Alkohol. B. Szilard (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 645).

THORIUM UND EISEN.

A. *Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Ferrihydroxyd.* — Wie bei Th und U bzw. Blei. Szilard.

B. *Thoriumferrocyanid.* $ThFe(CN)_6,4H_2O$. — Man mischt in Lsg. $ThCl_4$ mit einem Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$. — Weißer nicht kristallinischer Nd. — Gef. (über H_2SO_4 getrocknet) 44.76 % Th, 10.85 Fe, 66.38 $ThO_2 + Fe_2O_3$ (ber. 45.17, 10.81, 66.79). P. T. Cleve (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 6, 12).

THORIUM UND NICKEL.

A. *Thoriumnickel.* Th_2Ni. — Man erhitzt krist. $ThCl_4$ (1 Mol.), das mit KCl oder mit LiCl gemengt ist, mit Li (4 At.) im Nickelschiffchen im Nickelrohr in der Luftleere, wäscht mit A. und mit Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Graue Blättchen oder schwarzes selbstentzündliches Pulver. Wird vom Magneten nicht angezogen. Entzündet sich beim feinen Pulverisieren und beim Erhitzen auf 115°. Gibt in CO bei 60° kein Nickelkarbonyl; zers. sich bei 400° unter Abscheidung von C. Schnell l. in HCl. E. Chauvenet (*Bull. Acad. Belg.* **1908**, 684).

		Chauvenet	
Th	88.72	88.51	88.57
Ni	11.28	11.56	11.32
Th_2Ni	100.00	100.07	99.89

B. *Nickelthoriumnitrat.* $NiTh(NO_3)_6,8H_2O$. — Ein Doppelsalz konnte nicht erhalten werden. P. T. Cleve (14). — Wie $ZnTh(NO_3)_6,8H_2O$ erhalten. — Hellgrün. Sonst ähnliche Eigenschaften wie beim Zn- und Mg-Salz. Verwittert aber im Exsikkator leichter. R. Jacoby (*Dissert.*, 74); R. J. Meyer u. R. Jacoby (*Ber.* **33**, (1900) 2139). Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0334 : 1 : ? Rhomboederähnliche Kombination von nur c{001} und o{11$\bar{1}$}. ($\bar{1}$11) : (001) = *68°28'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *83°54'. Vollkommen spaltbar nach c. Negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen b{010}; erste Mittellinie nahezu senkrecht zu c. 2E = 26°29' für Li-, 26°12' Na-, 24°44' Tl-Licht. Geipel (*Z. Kryst.* **35**, (1902) 626, 628). [S. a. P. Groth (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1908**, II, 163).]

	Berechnet	Jacoby Gefunden	
Ni	7.25	7.45	7.28
Th	28.80	28.62	28.70
NO_3	46.10	46.2	

THORIUM UND KOBALT.

Kobaltothoriumnitrat. $CoTh(NO_3)_6,8H_2O$. — Wie das Mg- und Zn-Salz [S. 179 u. 187]. — Schwachrot violett gefärbte Kristallaggregate, weniger gut ausgebildet als das Ni-Salz. Verwittert im Exsikkator. Sehr hygroskopisch. — Gef. 7.82 bzw. 7.98 % Co, 28.52 Th, 45.2 NO_3 (ber. 7.32, 28.78, 46.07). R. Jacoby (*Dissert.*, 75).

THORIUM UND KUPFER.

Durch Thoriumnitrat peptonisiertes Cuprihydroxyd. — Analog dem peptonisierten Uranylhydroxyd erhalten. — Blaue oder grüne Flüssigkeit. Szilard.

THORIUM UND SILBER.

Silberthoriumnitrat. — Konnte nicht erhalten werden [s. a. S. 120]. Bei Zimmertemperatur, sowie in der Wärme schied sich $AgNO_3$ unverändert ab. Jacoby (*Dissert.*, 70).

THORIUM UND QUECKSILBER.

A. *Mercurithoriumjodide.* a) $Hg_2ThJ_8,12H_2O$. — Man verdünnt die Fl. unter b) mit W., läßt an trockner Luft verdunsten, filtriert vom ausgeschiedenen HgJ_2 ab, engt das Filtrat ein und trocknet auf Thon. Die Mutterlauge zeigt annähernd die Zus. der Kristalle. — Kleine sehr veränderliche Kristalle. A. Duboin (*Ann. Chim. Phys.* [8] **16**, (1909) 283).

	Berechnet	Duboin Gefunden	
Hg	21.45	21.26	21.10
Th	12.47	12.75	12.79
J	54.49	53.64	53.27

b) $Hg_5Th_2J_{18},21H_2O$. — Die bei c) erhaltene Mutterlauge, die durch Ggw. von J dunkelbraun ist, wird so lange mit HgJ geschüttelt, bis sich die braune Färbung verliert. — Fl. von gelber, dem Olivenöl ähnlicher Farbe. $D.^{18.9}$ 3.512. — Gef. 21.99 bzw. 22.26 % Hg, 10.07 bzw. 10.26 Th, 51.18 bzw. 51.23 J. Aus diesen Zahlen läßt sich auf die angegebene Formel schließen. Duboin.

c) $Hg_5ThJ_{14},18H_2O$. — Man löst frisch gefälltes $Th(CO_3)_2$ in HJ, sättigt die Lsg. nach Konzentrieren auf dem Wasserbade mit HgJ_2, läßt erkalten, wobei sich zunächst nur HgJ_2 abscheidet, läßt die kristallinische M. lange stehen, damit sich größere Kristalle bilden, trocknet auf Thon und wählt die größten Kristalle mit der Pinzette schnell aus. — Sehr zerfließliche Kristalle. Wird an der Luft sehr schnell infolge von Zers. rot. Durch W. sehr leicht zersetzlich. Duboin (a. a. O., 282; *Compt. rend.* **146**, (1908) 1027).

	Berechnet	Duboin Gefunden		
Hg	29.99	30.74	30.83	
Th	6.97	6.54	6.73	
J	53.32	53.24	53.40	53.41

B. *Mercuricyanid-Thoriumoxyrhodanide.* — Beim Verdunsten einer gemischten h. und konz. Lsg. von $Ag(CN)_2$ und $Th(SCN)_4$ erhält man zunächst b), dann a), die durch Umkristallisieren für sich gereinigt werden. CLEVE.

a) $3Hg(CN)_2,Th(OH)(SCN)_3,12H_2O$. — Perlmutterglänzende kleine Blätter. Verliert über H_2SO_4 10 Mol. H_2O (gef. 13.68%, ber. 12.8), den Rest bei 100°. CLEVE.

b) $Hg(CN)_2,Th(OH)_3SCN,(H_2O?)$. — Weißes feinkörniges Pulver. CLEVE.

	a) Berechnet	CLEVE Gefunden	b) Berechnet	CLEVE Gefunden	
Hg	42.95	43.45	32.63	32.23	34.75
Th	16.75	17.13	38.17	37.73	37.01
S	6.87	6.72	5.22	6.57	6.02
H_2O	15.46	16.19			

THORIUM UND PLATIN.

A. *Thoriumplatin.* — Th bildet mit Pt eine schmelzbare Legierung. NILSON.

B. *Platinothoriumnitrit* [?]. — Durch Umsetzung von Baryumplatinonitrit mit $Th(SO_4)_2$ erhält man syrupdicke Lsgg., die N_2O_3 entwickeln und vollkommen zers. werden. L. F. NILSON (*Ber.* **11**, 880; *J. B.* **1878**, 313).

C. *Platinthoriumchloride.* — Stimmen überein mit denen des Sn [ds. Handb. V, 3] und des Zr [S. 67]. NILSON.

a) *Platinothoriumchlorid. Bzw. Thoriumchloroplatinit.* $3PtCl_2,2ThCl_4,24H_2O$. — Aus einer Lsg. der Einzelsalze mit etwa 1 : 1 Mol. erhält man zunächst einige farblose Kristalle von $ThCl_4$, die man beseitigt, dann die Verb. Man preßt zwischen Fließpapier. — Dunkle kleine stumpfe rhomboederähnliche Kristalle. Gibt bei 100° ohne zu schmelzen sehr träge 6 Mol. H_2O ab (gef. 5.05 bzw. 5.50%, ber. 5.42). Zerfließt leicht an der Luft. — Gef. 72.64 bzw. 72.92 Pt + $Th(SO_4)_2$, 28.88 bzw. 29.35 Pt, 23.78 bzw. 24.19 Th, (ber. 72.63, 29.83, 23.51). L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) Nr. 7, 18; *Ber.* **9**, (1876) 1145; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) Nr. 15, 44).

b) *Platinithoriumchlorid. Bzw. Thoriumchloroplatinat.* $PtCl_4,ThCl_4,12H_2O$. — Aus höchst konz. Lsg. der Einzelsalze beim Abdunsten in der Luftleere. — Ziemlich große und gut ausgebildete orangerote tafelförmige Kristalle. Zerfließt schnell an der Luft. — Gef. 20.78% Pt, 25.34 Th, 67.45 Pt + $Th(SO_4)_2$ (ber. 21.24, 25.11, 66.95). P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 6, 10).

D. *Platinothoriumcyanid.* $2Pt(CN)_2,Th(CN)_4,16H_2O$. — Aus der durch Doppelzers. von Baryumplatinocyanid und $Th(SO_4)_2$ erhaltenen Lsg. — Citronengelbe kleine platte Nadeln, in der Richtung der Hauptachse gesehen schön grün. CLEVE (12). Strohgelbe nadelförmige rhombische Prismen, bipyramidal. m{110}, durch b{010} stark abgeplattet, an beiden Enden klein r{101}. a : b : c = 0.4589 : 1 : 0.1485. (110) : (1$\bar{1}$0) = *49°18′, (101) : ($\bar{1}$01) = *35°52′, (101) : (110) = 73°45′. Sehr vollkommen spaltbar nach b. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 547).] [Frühere Messungen von CARLSON.] D. 2.461. Hält sich bei gewöhnlicher Temp. sehr gut. Verwittert in w. trockner Luft ziemlich schnell und wird gelbbraun. H. TOPSOË (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 5, 9). Ver-

liert sowohl über H_2SO_4 als auch bei 100° 14 Mol. H_2O (gef. 21.65 bzw. 21.88 %, ber. 22.38). Ziemlich wl. in k. W., ll. in h. W. — Gef. 20.74 % Th, 58.56 bzw. 58.08 Pt + ThO_2 (ber. 20.78, 58.79). CLEVE.

E. *Platinthoriumoxalate.* a) $PtTh(C_2O_4)_3,6H_2O$. *Platinothoriumoxalat.* — Aus dem gelben $Na_2Pt(C_2O_4)_2,5H_2O$ durch $Th(NO_3)_4$. — Orangefarbenes kristallinisches Pulver. Wird bei 100° wasserfrei. H. G. SÖDERBAUM (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 193).

b) $Pt_2Th(C_2O_4)_4,18H_2O$. *Bzw.* $Th(PtC_4O_8)_2,18H_2O$. *Thoriumplatosoxalat.* — Aus dem dunklen $Na_2PtC_4O_8,4H_2O$ durch $Th(NO_3)_4$. — Dunkelbrauner Nd. Verliert bei 100° 14 Mol. H_2O. SÖDERBAUM.

Hermann Gubler.

NIOB UND TANTAL.

Gemeinsames.

Umfassende Arbeiten.

Berzelius. *Afhandl. i. Fys., Kem. och Min.* **4**, 148, 252, 262; **6**, 237. — *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1824**, 2. — *Pogg.* **4**, (1825) 6.

Blomstrand. *Acta Lund.* **1864** u. **1865**; *J. B.* **1865**, 207, 895; **1866**, 944; *J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 44.

Bolton, von, u. von Pirani. *Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 45; **13**, (1907) 145.

Damour u. Deville. *Instit.* **29**, (1861) 152; *J. B.* **1860**, 152; *Compt. rend.* **53**, 1044; *J. B.* **1861**, 212.

Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **27**, 172; *J. B.* **1866**, 205.

Deville, Sainte-Claire. *Compt. rend.* **66**, (1868) 183.

Deville u. Troost. *Compt. rend.* **56**, 891; **60**, 1221; **64**, 294; *J. B.* **1863**, 17; **1865**, 210; **1867**, 208, 215.

Eckeberg. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **23**, (1802) 180; *Ann.* **43**, (1802) 276; *Scher. J.* **9**, (1803) 597; *Crell. Ann.* **1803** I, 3.

Gahne, Berzelius u. Eggertz. *Schw.* **16**, (1816) 437.

Gehlen. *Schw.* **6**, (1812) 256.

Hatschell. *Crell. Ann.* **1802** I, 197, 257, 352; *Scher. J.* **8**, (1802) 657; **9**, (1803) 363; *Gilb.* **11**, (1802) 120.

Hermann. *J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 95; **40**, (1847) 477; **50**, (1850) 497; **65**, (1855) 54; **70**, (1857) 193; **73**, (1858) 503; **75**, (1858) 62; **83**, (1861) 106; **84**, (1861) 317; **95**, (1865) 65, 103, 128; **97**, (1866) 350; **99**, (1866) 21, 779; **100**, (1867) 385; **102**, (1867) 399; **103**, (1868) 127, 416; **107**, (1869) 129; [2] **2**, (1870) 108; **3**, (1871) 373; **4**, (1871) 178; **5**, (1872) 66. — *J. B.* **1855**, 371; **1857**, 157; **1858**, 150; **1861**, 209, 212; **1865**, 209, 896; **1866**, 206, 945; **1867**, 209, 997; **1868**, 216, 218; **1869**, 1230; **1870**, 989, 1311; **1871**, 287; **1872**, 268.

Klaproth. *Beitr.* **5**, 1.

Kobell, von. *Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1860**; *Ann.* **114**, 337; *J. B.* **1860**, 150; *J. prakt. Chem.* **83**, 193, 449; *J. B.* **1861**, 210. — *Ann.* **119**, 283; *J. B.* **1861**, 213.

Landecker, M. *Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1909**.

Marignac. *Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 5; **9**, (1866) 249; *J. B.* **1865**, 198; **1866**, 200. — *J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 459; *J. B.* **1868**, 209.

Muthmann, W., L. Weiss u. R. Riedelbauch. *Ann.* **355**, (1907) 58.

Rammelsberg. *Pogg.* **144**, (1871) 56, 191; **150**, (1873) 198; *J. B.* **1871**, 1163; **1872**, 1128.

Rose, H. *Pogg.* **63**, (1844) 317; **69**, (1846) 118; **70**, (1847) 572; **71**, (1847) 157; **72**, (1847) 155, 471; **73**, (1848) 313, 455; **74**, (1848) 85, 285; **90**, (1853) 456; **99**, (1856) 65, 481, 575; **100**, (1857) 146, 417, 551; **101**, (1857) 11; **102**, (1857) 55, 289; **104**, (1858) 310, 432, 581; **105**, (1858) 424; **111**, (1861) 193, 426; **112**, (1861) 468, 549; **113**, (1861) 105, 292; **118**, (1863) 9, 33, 406, 497. — *J. B.* **1847/48**, 404; **1853**, 352; **1856**, 366; **1857**, 176; **1858**, 151; **1860**, 145, 152; **1863**, 827.

Santesson. *Om några af metallen Niobiums föreningar, Upsala* **1875**; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 52.

SCHILLING. *Das V. der seltenen Erden im Mineralreich, München u. Berlin* 1904. — *Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 883. [Vorkommen, nach Ländern geordnet, mit Analysenzahlen und Literatur.]
SMITH, E. F., u. Mitarbeiter. *Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 151, 177. — *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1235; **27**, (1905) 1140, 1216, 1369; **30**, (1909) 1637.
WEISS, L., u. M. LANDECKER. *Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 65.
WÖHLER. *Pogg.* **48**, (1839) 83. *Ann.* **31**, (1839) 120.
WOLLASTON. *Schw.* **1**, (1811) 520; *Gilb.* **37**, (1811) 98).

A. Geschichte. — Die Säuren von Nb und Ta finden sich, wie jedoch erst seit 1856 und später festgestellt ist, in denselben Mineralien, nach wechselnden Verhältnissen nebeneinander, so namentlich im *Tantalit, Tapiolit, Yttrotantalit, Fergusonit, Polykras. Columbite* [s. weiter unten, bei Nb und Fe und bei Ta und Nb] enthalten je nach ihrem Fundort bald ausschließlich Niobsäure (Grönland), bald Niobsäure mit kleineren oder größeren Mengen Tantalsäure. *Pyrochlor* scheint tantalfreie Niobsäure zu enthalten.

Zur Kenntnis dieser Verhältnisse ist man auf folgendem Wege gelangt. HATSCHETT (*Crell. Ann.* **1802**, I, 197, 252, 352; *Scher. J.* **8**, (1802) 657) entdeckte 1801 in einem Columbit von Massachusetts ein neues Metall, das er Columbium nannte, ECKEBERG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **23**, (1802) 180; *Ann.* **43**, (1802) 276; *Crell. Ann.* **1803**, I, 3; *Scher. J.* **9**, (1803) 598) 1802 in finnischen und schwedischen Tantaliten und Yttrotantaliten ein ähnliches, das Tantal. WOLLASTON (*Schw.* **1**, (1811) 520; *Gilb.* **37**, (1811) 98) glaubte 1809 die Identität beider Metalle erweisen zu können, worauf BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1824**, 2; *Ann. Chim. Phys.* [2] **29**, (1825) 300) die Säure der Tantalite als Tantalsäure untersuchte. Nachdem dann WÖHLERS Forschungen 1839 Eigentümlichkeiten der im *Pyrochlor* und in den „bayerischen Tantaliten" enthaltenen Metallsäure (der jetzigen Niobsäure) nachgewiesen hatten, bezeichnete H. ROSE (*Pogg.* **63**, (1844) 317) die Metallsäure des Columbits von Bodenmais [wie wir jetzt wissen, ein Gemenge von Tantalsäure und Niobsäure] als einem neuen Metall, dem Niob, angehörig. ROSE glaubte 1846 in demselben Columbite ein drittes Metall dieser Gruppe, das Pelop, gefunden zu haben, gelangte jedoch 1853 zu der Vorstellung, daß Pelopsäure und Niobsäure verschiedene Oxyde desselben Metalls, des Niobs, seien und bezeichnete von da ab die Pelopsäure als Niobsäure, die frühere Niobsäure als „Unterniobsäure". HERMANN fand 1856 im Kimitotantalit außer der Tantalsäure auch Niobsäure, 1857 im Columbit von Bodenmais außer der Niobsäure auch Tantalsäure. Hierauf zeigten BLOMSTRAND (*Ann.* **135**, (1865) 198; *J. prakt. Chem.* **99**, (1866) 44) und MARIGNAC (*Compt. rend.* **60**, (1865) 234; *Arch. phys. nat.* [2] **23**, (1865) 249, 326) fast gleichzeitig (1864 und später), daß die „Unterniobverbindungen" von ROSE der einen Säure, der Niobsäure, angehören, seine Niobverbindungen dagegen Gemenge von Ta- und Nb-Verbb. sind. BLOMSTRAND gelangte zu dieser Einsicht durch zahlreiche Analysen der Chloride von verschiedenem Ursprung und dadurch, daß er das weiße „Unterniobchlorid" von ROSE als Oxychlorid erkannte; MARIGNAC durch eine eingehende Erforschung der Fluoride des Ta und Nb. Auch zeigten die Unterss. von BLOMSTRAND und MARIGNAC, daß das Dianium, das VON KOBELL 1860 in verschiedenen Mineralien aufgefunden haben wollte, mit Nb identisch ist, die von MARIGNAC, daß das von HERMANN im *Samarskit* und im *Äschynit* angenommene Ilmenium ein Gemenge von Nb und Ti darstellt. Die von HERMANN gegen MARIGNAC angeführten Argumente sind ganz unhaltbar. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., II, **2**, 60). Das von HERMANN (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 344) als neu angesprochene Neptunium ist nach A. LARSSON (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 189) identisch mit Niob. Auch E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 156, 188) konnte nach den Vorschriften HERMANNS nie Neptunium finden. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1221) zeigten durch das Studium der DD., daß die Niobmineralien an Grundstoffen Nb und Ta enthalten.

B. Vorkommen. — Außer den bereits angeführten Mineralien enthalten auch *Euxenit, Wöhlerit, Äschynit* und *Samarskit* (anscheinend tantalfreie) Niobsäure. Stibiotantalit ist $(Nb.Ta)SbO_4$. *Strüverit* und *Ilmenorutil* werden von G. T. PRIOR u. F. ZAMBONINI (*Miner. Mag.* **15**, 78; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 175; *C.-B.* **1909** II, 378) als Salze komplexer Titanniob- und Titantantalsäuren betrachtet. *Mikrolit* ist vielleicht ein tantalhaltiger Pyrochlor oder $Ca_2Ta_2O_7$. Außer Mikrolith finden sich in Grönland u. a. *Chalkolamprit* (59.65 % Nb_2O_5), *Eudeiolith* (59.93 % Nb_2O_5) [weiteres bei Nb und Si], *Epistolith* (im wesentlichen Natriumtitansiliconiobat). Ta- und Nb-Mineralien, wie Columbit, *Fergusonit*, Euxenit, Mikrolith, *Ixiolit* in Australien: E. S. SIMPSON (*Chem. N.* **99**, (1909) 49: **102**, (1910) 216; *C.-B.* **1909** I, 938; **1911** I, 422). Epistolith ist $Na_7Ti(NbO)_3(SiO_4)_5,3.5H_2O$ oder $Na_{10}Nb_4Si_9O_{33},10H_2O$. F. ZAMBONINI (*Atti Accad. Napoli* **14**; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177; *C.-B.* **1910** I, 2030). *Ixionolith* ist ein zinn- und manganreicher Tantalit. $Fe(Nb,Ta)_2O_6$. *Chalkolamprit* [s. unter

Nb und Si] enthält 59.65% Nb_2O_5. FLINK. Ob *Hjelmit* nur Tantalsäure, ob *Polymignit* überhaupt Columbitsäuren, ob *Adelpholit* Tantalsäure oder Niobsäure enthält, bleibt zweifelhaft. *Mossit* [s. unter Ta und Nb] ist ein Ferroniobattantalat. Kleine Mengen Niobsäure finden sich im *Wolfram*. KÖHLER (*Mineralanalyse, Göttingen* **1861**, 143). MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 70) fand in einem 12 g betragenden Rückstande von der Verarbeitung bedeutender Mengen Wolfram von Zinnwald und Schlackenwald, nach Abzug des SiO_2, 17.3% Ta_2O_5, 5.4 TiO_2 und 73.3 (wahrscheinlich noch titanhaltiges) Nb_2O_5; F. MÖLLER (*Ann.* **120**, (1861) 241) im *Tritonit* 3.63% zirkonhaltiges Ta_2O_5; SCHEERER (*Pogg.* **72**, (1847) 56) Columbitsäuren im *Uranpecherz*, A. NORDENSKJÖLD (*Finl. Miner., Helsingfors* **1855**) 8.78 Ta_2O_5 in finnischem *Zinnstein* (Ainalit), G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 1; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 183) 2.97% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ in einer Varität des *Yttrogranats*. *Sanidini* (im wesentlichen Calciumsilicozirkonat) vom Monte Somma enthält nach PRIOR 1.68% Nb_2O_5 und 0.21 Ta_2O_5. F. ZAMBONINI (*Miner. Mag.* **15**, (1910) 247; *N. Jahrb. Miner.* **1910** II, 187; *C.-B.* **1911** I, 254).

Analysen der zur Darst. von Ta- und Nb-Verbb. dienenden Rohmaterialien.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Nb_2O_5	7.54	13.14	12.26	19.24	29.27	40.21	10.88
Ta_2O_5	76.34	70.53	69.97	63.58	49.64	42.15	65.60
SnO_2	0.70	0.82	2.94	1.70	2.49	0.18	6.10
FeO	13.90	14.30		9.19	13.77	16.00	8.95
MnO	1.42	1.20		5.97	2.88	1.07	6.61
	99.90	99.99		99.68	98.05	99.61	98.14

	8.	Mol. Verh.		9.	
Nb_2O_5	9.15	0.0405	0.2676	20.12	0.0890
Ta_2O_5	65.67	0.1485		49.57	0.1121
TiO_2	6.20	0.0775		6.53	0.0816
SnO_2	0.17	0.0011		0.37	0.0024
MnO	4.78	0.0673	0.2620	19.86	0.2797
FeO	12.32	0.1711		3.11	0.0432
Al_2O_3				1.65	0.0161
CaO	1.32	0.0236		1.47	0.0262

1. bis 9. *Tantalite.* — 1. Von Häkäsaari (Tammela). D. 7.384. — 2. Von Rosendal (Björkboda). D. 7.277. — 3. Von Skogböll (Kimito). D. 7.272. Enthält in den 12.26% Nb_2O_5 höchstens 1% TiO_2. — 4. Von demselben Fundort. D. 7.232. Glühverlust 0.23%. — 5. Von Broddbo (Falun). D. 6.311. Das SnO_2 enthält eine Spur WO_3. Glühverlust 0.75%. — 6. Angeblich von Broddbo. D. 6.082. MnO enthält Spuren CaO. RAMMELSBERG (*Pogg.* **144**, (1871) 65). — 7. Tantalit von Schweden (Broddbo?). D. 7.03. Nb_2O_5 enthält TiO_2. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 68). — 8. Australischer und 9. amerikanischer Tantalit. WEISS u. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, 65; *C.-B.* **1909** II, 1976). — S. a. bei Ta und Nb.

Neotantalit unterscheidet sich vom Tantalit hauptsächlich durch seinen hohen Gehalt an H_2O. Kristalle aus den zinnsteinreichen Sanden der Kaoline von Colettes und Échassières (Allier-Departement) enthalten nach PISANI 22.00% Nb_2O_5, 57.70 Ta_2O_5, 4.57 FeO, 2.85 MnO, (0.43 SnO_2), 2.50 $K_2O + Li_2O + Na_2O$, (1.43 Al_2O_3), 0.14 CaO, Spuren von Mg und U, (1.32 SiO_2), 6.30 Verlust bei 1200°, Summe 99.24. Nach der mkr. Unters. gehören SnO_2, Al_2O_3 und SiO_2 Verunreinigungen an. P. TERMIER (*Bull. soc. franç. minér.* **25**, (1902) 34; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 183). — In einem *Stibiotantalit*, D. 6.80, gef. 16.19% Nb_2O_5, 41.92 Ta_2O_5, 40.95 Sb_2O_3, 0.60 Bi_2O_3. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, 393; *C.-B.* **1911** I, 1249).

	10.	11.	12.	13.
Nb_2O_5	77.97	51.53	56.43	48.87
Ta_2O_5	.	28.55	22.79	30.58
WO_3	0.13	0.76	1.07	0.91
SnO_2	0.73	0.34	0.58	
FeO	17.33	13.54	15.82	15.70
MnO	3.28	4.55	2.39	2.95
ZrO_2	0.13	0.34	0.28	
MgO	0.23	0.42	0.40	0.14
PbO	0.12	H_2O 0.16	0.35	0.40
	99.92	100.19	100.11	99.55

10. bis 29. *Columbite und Niobite.* — 10. Von Grönland. D. 5.395. Enthält noch Spuren von CaO. — 11. Von Haddam. D. 6.151. Enthält Spuren von CaO, PbO, CuO. — 12. Von Bodenmais. D. 5.75. — 13. Dsgl. D. 6.26. BLOMSTRAND (*Acta Lund.* **1865**). — 14. Columbit (von Moss Norwegen), 79% Nb_2O_5, D. 5.42. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 46). — 15. Von Arendal, 60% Nb_2O_5, D. 5.5. WEINLAND u. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 230).

	16.
$Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	83.20
Ta	7.58
Mn	3.82

	17.	18.
$Nb_2O_5 + Ta_2O_5$	79.75	79.49
$UO_3 + SnO_2$	0.32	0.32
Fe_2O_3	15.11	15.09
U_3O_8	0.23	0.24
MnO	6.69	5.83
	102.10	100.97

	19.
Nb_2O_5	77.83
$WO_3 + SnO_2$	1.00
FeO	9.92
MgO	Spur
MnO	11.23
	99.98

	20.	
Nb_2O_5	60.95	60.46
Ta_2O_5	18.95	19.44
FeO	12.86	12.95
MnO	7.07	7.00
	99.83	99.85

16. Niobit (amerikanischer Columbit), enthält Spuren Silicium D. 5.75. MOISSAN (*Compt. rend.* **133**, 20; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1901) 429). — 17. und 18. Columbite von Haddam. D[4]. 5.75. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1235). Eine andere Menge aus Süd-Dakota (Lawrence Co.) hatte D. 5.86 und enthielt 81% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$; außerdem TiO_2, SiO_2, ZrO_2, SnO_2, WO_3, Fe, Mn, Zr, U, Cu(?) und Ni(?). ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 177, 179). — 19. Columbit von Colorado. D. 5.48. W. P. HEADDEN (*Proc. Colorado scient. Soc.* II, **1**, 31; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 494). — 20. Gewöhnlicher schwarzer Niobit von Brancheville, Conn. D. 5.73. F. B. OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 336; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 503). Columbit aus Branchville hat 62.23 bzw. 63.23% Nb_2O_5, 16.54 bzw. 15.81 Ta_2O_5. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, 393; *C.-B.* **1911** I, 1249). — Solcher aus Wakefield, N. H., D[4]. 5.662 enthält 78.04% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5 + SiO_2$, 8.96 MnO, 6.42 FeO, 5.22 Fe_2O_3, zusammen mit anderen Bestandteilen 100.60. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 44). — Eisenschwarzer Columbit, D. 5.396, aus dem Kaukasus, enthält 62.81% Nb_2O_5, 19.72 Ta_2O_5, 11.16 FeO, 2.85 MnO_2, Summe einschließlich geringer Mengen anderer Bestandteile 99.01. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 684; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 627).

	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.
Ta_2O_5	3.3	15,8	13.8	13.4	10.0?	27.1	30.4	35.4	31.5
Spez. Gew.	5.36	5.65	5.70	5.74	5.85	5.92	6.05	6.06	6.13

21. bis 29. Ta_2O_5-Gehalt und D. einiger Columbite nach MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 67). — 21. Von Grönland. — 22. Von Acworth. — 23. Von La Vilate (Limoges). — 24. Von Bodenmais (Dianit). — 25. Von Haddam. — 26. Von Bodenmais. — 27. Von Haddam. — 28. Von Bodenmais. — 29. Von Haddam. — 28. Enthielt 45.66% Nb_2O_5 und war identisch mit dem zu den Unterss. von ROSE verwendeten Mineral.

30. *Tapiolit* von Sukkula (Tammela). Enthält 73.91% Ta_2O_5, 11.22 Nb_2O_5, 0.48 SnO_2, 14.47 FeO, 0.81 MnO, D. 7.496. RAMMELSBERG (*Pogg.* **144**, (1871) 80).

	31.	32.	33.	34.
Nb_2O_5	53.19	58.27	47.13	62.18
TiO_2	10.47	5.38	13.52	
ThO_2	7.56	4.96		La_2O_3 3.00
Ce_2O_3	7.00	5.50	7.30	6.69
CaO	14.21	10.93	15.94	16.00
MgO	0.22	UO_2 } 5.53	MgO 0.19	MnO 0.40
FeO(MnO)	1.84		10.03	1.80
Na	3.71	3.94	3.12	5.58
Fl	(3.06)	3.75	2.90	(6.32)
Glühverl.	0.07	1.53	1.38	K 4.23
	101.33	101.16	101.52	106.20

	35.	36.	37.	38. a	38. b
Nb_2O_5	13.15	45.13	26.66	42.04	42.12
Ta_2O_5	49.36	6.40	28.50	9.14	10.05
WO_3	2.52	0.15		} 0.95	0.22
SnO_2	1.19	0.48			0.24
Y_2O_3	11.23	25.25	25.77	} 40.05	27.69
Er_2O_3	7.16	9.96	8.70		12.44
Ce_2O_3	2.37	2.05			1.90
CaO	6.12	0.61	4.40	3.56	3.21
FeO	4.06	0.74	0.76	3.23	0.63
UO_2	1.72	2.62	2.24	2.07	1.26
La_2O_3		5.71			
	98.88	96.10	100.03	101.04	99.76

31. bis 34. *Pyrochlor.* — 31. Von Miask. D. 4.35 bis 4.367. Fl wurde nicht direkt bestimmt. — 32. Von Brevig. D. 4.22. — 33. Von Frederiksvärn. D. 4.228. Vielleicht ist das Eisen als Magnetit vorhanden. — 34. Vom Kaiserstuhl, nach KNOP. D. 4.563. Fl wurde nicht direkt bestimmt. RAMMELSBERG (*Pogg.* **144**, (1871) 191; **150**, (1873) 198). — Pyrochlor (*Marignacit*) aus Quarzpegmatit mit 55.22% Nb_2O_5, 5.86 Ta_2O_5, 13.33 Ce_2O_3, 5.07 Y_2O_3, zusammen mit andern Bestandteilen 100.02. S. WEIDMANN (*Wisconsin Geol. Nat. Hist. Surv. Bull.* **16**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 226; *C.-B.* **1909** II, 470). — Dem Pyrochlor nahe steht ein Mineral aus der Provinz Batum, dessen rotbraune oktaedrische Kristalle von D. 4.21 hauptsächlich 26.22% Nb_2O_5, 27.39 Ta_2O_5, 12.34 Ce_2O_3 enthalten. G. P. TSCHERNIK

(*Annuaire Géol. Min. Russl.* 5, (1902) 196; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 624). — 35. Geglühter (schwarzer) *Yttrotantalit.* D. 5.425. Glühverlust 5.31 bis 7.31 %. RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 200). — 36. bis 41. Geglühter *Fergusonit* (Tyrit, Bragit), untersucht von RAMMELSBERG. — 36. Von Grönland. D. 5.577. Glühverlust 1.49 %. — 37. Gelber, sogenannter Yttrotantalit, von Ytterby. D. 4.774. Glühverlust 5.12 %. Auch BLOMSTRAND fand im gelben Yttrotantalit viel (etwa 16 %) Nb_2O_5. — 38. Brauner von Ytterby. a) D. 5.056; Glühverlust 4.47 %. b) D. 4.751; Glühverlust 5.20. Auch BLOMSTRAND fand im Fergusonit von Ytterby Ta_2O_5 (etwa 5 %).

	39.	40.		41.	42.	43.	44.	45.	46.
Nb_2O_5	15.52	48.17	47.49	45.25	21.20	25.94	36.04	35.83	34.21
Ta_2O_5	46.78			2.13	4.17				
SnO_2		0.47	0.47	0.87	TiO_2 27.70	30.00	21.73	24.33	20.52
Y_2O_3	31.02	19.65	23.45	23.67	24.30	24.35	28.22	17.23	14.96
Er_2O_3	1.85	12.30	14.68	14.56	7.84	9.11	3.49	9.39	7.48
Ce_2O_3	0.51	5.99	3.19	Ce_2O_3, La_2O_3 } 3.48	Ce_2O_3 2.72	3.03	3.26	2.43	3.59
CaO		2.50	2.16	2.42					1.39
FeO	1.65	1.58	0.86		2.83	0.47	1.42	3.61	3.33
UO_2	1.68	6.53	5.66	8.51	8.02	5.80	4.91	8.86	12.42
La_2O_3		3.74	1.59						Alkali 0.84
	99.01	100.93	100.00	100.89	98.78	98.70	99.07	101.59	98.74

	Nb_2O_5	SiO_2	ZrO_2	CaO	FeO + MnO	Na_2O
47	14.41	28.43	19.63	26.18	2.50	7.78 = 98.98

39. Grauer von Gamle Korarfvet. D. 4.306. Glühverlust 7.14 %. — 40. Braunschwarzer von Helle bei Arendal (Tyrit). D. 4.767 und 4.858. Glühverlust 4.88 %. — 41. Braunschwarzer ebendaher (Bragit). D. 5.267. Glühverlust 4.18 %. — Im Fergusonit [s. Er] von Madagaskar sind nach PISANI 50.10 % Nb_2O_5. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 312; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 316). — Aus Morogoro, D. 4.801, mit 46.03 % Nb_2O_5, 1.20 Ta_2O_5, 14.12 Y_2O_3, 13.60 UO_2, 7.55 PbO, 5.72 Fe_2O_3, 2.84 CaO, 0.90 TiO_2, 0.17 Al_2O_3, 1.21 CuO, 0.28 MnO, 6.23 H_2O. KLÜSZ bei P. KRUSCH (*J. prakt. Geol.* **19**, 83; *C.-B.* **1911** I, 1319). — Pechschwarzer vermeintlicher Fergusonit, D. 5.657, aus dem Kaukasus (unweit der Mündung des Zno in den Terck) enthält 42.71 % Nb_2O_5 + Ta_2O_5, 36.52 Y_2O_3 + Er_2O_3, 3.65 Ce_2O_3, 0.25 La_2O_3, 0.20 Di_2O_3, 1.06 ZrO_2, 6.33 UO_2, 0.69 WO_3, 0.12 SnO_2, 2.34 CaO, 1.22 FeO, 0.52 MnO, 3.09 H_2O, 0.32 Glühverlust, Summe 99.02. G. P. TSCHERNIK (*Annuaire Géol. Min. Russl.* **5**, (1902) 221; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625). — 42. bis 43. Geglühter *Polykras* von Hitterö. — 42. Kristallinisch. D. 5.12. Glühverlust 4.02 %. — 43. Derselbe. Derb. D. 4.971. Glühverlust 3 %. RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 208). — 44. bis 46. Geglühter *Euxenit*, untersucht von RAMMELSBERG. — 44. Von Alvö bei Arendal. D. 5. Glühverlust 2.63 %. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 71) hatte im norwegischen Euxenit auf 1 Mol. Nb_2O_5 etwa 3 Mol. TiO_2 gef. — 45. Von Mörefjär bei Arendal. D. 4.692. Glühverlust 3.47 %. — 46. Von Eydland bei Lindesnäs. D. 5.058. Glühverlust 2.4 %. RAMMELSBERG. — Euxenit aus Brevig mit 4.65 % Nb_2O_5, K. A. HOFMANN (*Ber.* **43**, (1910) 2632), norwegischer mit 20.81 % Nb_2O_5 (mit 2 % Ta_2O_5). H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 1; *C.-B.* **1911** I, 751). — Ein in gewisser Hinsicht dem Euxenit ähnliches schwarzes Mineral aus der Provinz Batum, D. 4.975, enthält 22.20 % Nb_2O_5, 33.31 TiO_2, 7.03 SiO_2, 11.20 Y_2O_3 + Er_2O_3, Spur ThO_2, 11.11 UO_2, 8.53 Ce_2O_3, 0.55 La_2O_3, 0.48 Di_2O_2, 3.24 Fe_2O_3, 0.44 CaO, 0.93 H_2O, Summe 99.02. TSCHERNIK (196). — 47. *Wöhlerit.* Mittel aus 3 Analysen. RAMMELSBERG.

	Nb_2O_5 + TiO_2	ThO_2	Ce_2O_3	La_2O_3 + Di_2O_3	Y_2O_3	FeO	CaO	Glühverlust	
48.	51.45	15.75	18.49	5.60	1.12	3.17	2.75	1.08	= 99.58

	Nb_2O_5	WO_3	U_2O_3	ZrO_2	SnO_2	ThO_2	FeO	MnO	Ce_2O_3	Y_2O_3	MgO	CaO	H_2O	
49.	47.47	1.36	11.60	4.35	0.50	6.05	11.02	0.96	3.31	12.61	0.14	0.73	0.45	= 100.55
50.	50.17		11.08	4.25	0.63	5.55	10.55	1.60		15.90	0.04	0.64	0.40	= 100.80

48. *Aeschynit.* D. 5.23. Mittel aus 4 Analysen. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, (1868) 24). — 49. bis 50. *Samarskit.* FINKENER, sowie STEPHANS (*Pogg.* **118**, (1863) 479). — — Samarskit (oder Urano-Tantalit?) aus Tschoroch (Gouvernement Batum) von schwarzer Farbe und D. 5.485 enthält hauptsächlich 33.80 % Nb_2O_5, 26.88 Ta_2O_5, 6.65 Y_2O_3, 2.72 Er_2O_3, 1.07 La_2O_3, 3.82 Ce_2O_3, 4.23 ThO_2, 4.35 UO_2, 7.36 FeO. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 684; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 627). — In Samarskit von D. 4.2 gef. 43.60 % Nb_2O_5, 11.15 Ta_2O_5, 1.42 TiO_2, 1.05 ThO_2, 8.70 UO_2, 9.50 $(Y,Er)_2O_3$, 4.05 $(Ce,La,Di)_2O_3$, 0.80 Al_2O_3, 5.40 FeO, 2.43 CaO, 11.14 Glühverlust, Summe 99.24. LACROIX (*Compt. rend.* **152**, 559; *C.-B.* **1911** I, 1240).

Über weiteres V. der tantal- und niobhaltigen Mineralien, deren chemische Zus., spez. Gew. und Literatur vgl. die ausführliche, geographisch geordnete Tabelle von SCHILLING (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 883). S. a. SCHILLING (*V. der seltenen Erden im Mineralreiche, München u. Berlin* **1904**).

Über ein in neuester Zeit in Deutsch-Ostafrika gefundenes niobhaltiges Mineral *„Plumbionit"*, welches sich durch großen Pb-Gehalt auszeichnet und 46.15% Nb_2O_5 enthält, s. HAUSER u. FINCKH (*Ber.* **42**, (1909) 2270). [S. a. bei den seltenen Erden.]

[Angaben über Mineralien, die noch andere seltene Erdmetalle enthalten, bringen auch die auf Ta folgenden Kapitel.]

C. Verarbeitung der Mineralien auf reine Niobverbindungen. — Nach Entfernung der Verunreinigungen einschließlich des Ti bleibt immer noch Ta beim Nb, von dem es zu befreien ist. Zu bevorzugen sind die niobreichen Mineralien, z. B. grönländischer Columbit von niedriger Dichte.

a) *Darstellung der rohen Niobsäure und Trennung von den fremden Elementen, außer von Ti und Ta.* — 1. Man mischt fein gepulverten Niobit, der mit Fe, Mn und Si verunreinigt ist, mit Zuckerkohle, agglomeriert durch Druck, erhitzt 7 bis 8 Min. mit 1000 Amp. und 50 Volt, wobei Mn und der größte Teil des Fe und des Si verflüchtigt werden, behandelt die graue Schmelze, die etwa 2.26% an Nb und Ta gebundenen C, aber keinen freien Graphit enthält, mit wss. HFl, der etwas HNO_3 zugesetzt ist, und fällt aus der Lsg. geringe Mengen Fe durch NH_4HS, aus dem Filtrat mit $KHFl_2$ ein Gemenge von K_2TaFl_7 und K_2NbOFl_5, H_2O, das nach der Methode von MARIGNAC [S. 205] getrennt wird. Aus K_2NbOFl_5 wird in üblicher Weise Nb_2O_5 gewonnen, das bei richtiger Ausführung vollständig weiß ist. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1901) 430; *Compt. rend.* **133**, (1901) 20). Die im O-Gebläse erzeugten Schmelzstücke sind unl. in einem Gemisch von HFl und Salpetersäure. W. B. GILES (*Chem. N.* **99**, 1; *C.-B.* **1909** I, 510). — 2. Man schließt durch Schmelzen mit Alkalihydroxyd auf (die Methode wurde schon von ECKEBERG und von H. ROSE angewendet [s. unter c)]. Man schm. das Mineral in einem Ni- oder Ag-Tiegel mit nicht zu wenig KOH, extrahiert die Schmelze mit W., säuert mit HCl an, kocht, verd. und kocht wieder zwecks Ausfällung von $Nb(OH)_5$ und $Ta(OH)_5$. (Diese werden in W. gelöst, mit HFl angesäuert und nach der üblichen Methode durch Zusatz von KFl getrennt.) SIMPSON (*Chem. N.* **99**, 243; *C.-B.* **1909** II, 150). Das Verf. ist unvorteilhaft in Tiegeln aus Fe, Ag oder vergoldetem Platin, W. GILES; nur bei Verwendung von zu wenig Alkali. SIMPSON. Der Angriff erfolgt schneller als durch $KHSO_4$. Die Lsg. der Schmelze in h. W. wird mit H_2SO_4 angesäuert. M. MONIOTTE bei H. MOISSAN u. M. GUICHARD (*Traité chim. min., Paris* **1905**, II, 137. [S. im übrigen bei Ta_2O_5.]

3. Man erhitzt 1 T. des Minerals bis zum klaren Fließen mit 6 bis 8 T. $KHSO_4$ (in Anteilen von 100 g Mineral und 275 g $KHSO_4$, ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 177); zuerst bei gelinder Wärme, schließlich bei heller Rotglut, R. F. WEINLAND u. L. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 230)) im Platintiegel, BERZELIUS; nach MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 62) einfacher ein Gemenge von 3.5 T. Mineral mit 10 T. $KHSO_4$ in einem Eisentiegel, der wenig angegriffen wird (gießt die Schmelze in eine Porzellanschale, läßt darin erkalten, worauf sie sich leicht ablöst, HALL u. SMITH; gießt auf ein Eisenblech, WEINLAND u. STORZ), kocht die nach dem Erkalten fein gepulverte (in kleine Stücke zerbrochene, HALL u. SMITH) Schmelze mit W. aus (wodurch die Stücke zerfallen, HALL u. SMITH), solange dieses noch K_2SO_4, Fe und Mn (die außer Sn und W vorhandenen Verunreinigungen, HALL u. SMITH) aufnimmt (wäscht durch Dekantieren, bis das Waschwasser mit NH_3 keinen oder nur noch einen schwachen Nd. gibt, HALL u. SMITH; Waschen mit NH_3 löst einen Teil des Nb und Ti, GILES), digeriert das ungelöst bleibende Gemenge der Hydrate von Nb_2O_5 und Ta_2O_5, das mit Fe_2O_3, SnO_2 und WO_3 (auch mit SiO_2 und TiO_2, WEINLAND u. STORZ, ferner mit Zr, GILES) verunreinigt ist, mit $(NH_4)HS$ (mehrere Tage, HALL u. SMITH; in der Wärme, bis das abgegossene Ammoniumsulfid durch Säuren nicht mehr rötlichbraun, sondern rein weiß gefällt wird, WEINLAND u. STORZ), wodurch SnO_2 und WO_3 gel. werden und zugleich FeS gebildet wir

filtriert, wäscht den Rückstand mit $(NH_4)HS$-haltigem W., kocht ihn mit konz. HCl (bis er weiß wird, WEINLAND u. STORZ) (oder digeriert ihn mit verd., RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 343; *Pogg.* **144**, (1871) 64), sehr verd., HALL u. SMITH, H_2SO_4), gießt ab, wäscht die Pentoxydhydrate mit sd. W. und befreit durch Glühen, Auflösen in HFl und Abdampfen mit H_2SO_4 von Siliciumdioxyd, BERZELIUS. Man muß wiederholt mit $(NH_4)HS$ behandeln, weil die Einw. beim Schmelzen nicht immer vollständig ist, und weil bei zu hoher Schmelztemp. Kaliumniobat in Lsg. geht. BLOMSTRAND (*Acta Lund.* **1865**, III, Nr. 3, 13). Man schm. im Platintiegel mit 4 T. $KHSO_4$ und 2 T. H_2SO_4 allmählich bis zur beginnenden Rotglut, läßt erkalten, ehe H_2SO_4 völlig vertrieben ist, setzt nochmals 2 T. H_2SO_4 zu, erhitzt wieder bis zur durchsichtigen Fl., behandelt die erkaltete Schmelze wiederholt mit sd. W., filtriert, neutralisiert das Filtrat teilweise mit NH_3, kocht einige Minuten, um Niob- und Tantalsäure völlig zu fällen, filtriert und wäscht den Nd., digeriert 24 Stdn. mit w. Ammoniumsulfid, wäscht mit k. $5^0/_0$ig. HCl, sodaß nur noch Nb und Ta mit SiO_2 und TiO_2 zurückbleiben, löst den feuchten Nd. in konz. HFl, verjagt diese größtenteils wieder, filtriert von etwa $2^0/_0$ Ungelöstem [die weitere Behandlung dieses Rückstandes hat nur analytisches Interesse] und behandelt diese Fl. nach c) zur Abscheidung von K_2TaFl_7. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1132; *C.-B.* **1910** I, 570). Beim Kochen der $KHSO_4$-Schmelze mit W. tritt nie völlige Fällung der Erdsäuren ein. HCl löst außer FeS auch in beträchtlicher Menge $Nb(OH)_5$ und $Ta(OH)_5$. Beim Auswaschen wird sehr hartnäckig Fe zurückgehalten; die Filtration ist sehr schlecht; das Waschen mit W. trübt. Eine Trennung von Fe läßt sich durch die Oxalotartrate (bzw. die Oxalate bei Ggw. von wenig Weinsäure) erzielen, aus deren Lsgg. Fe durch Ammoniumsulfid gefällt wird, Nb und Ta nicht. Das FeS läßt sich besser als das so niedergeschlagene filtrieren, wenn man in die erwärmte ammoniakalische Lsg. H_2S bis zur Sättigung einleitet. Bei Ggw. von wenig Fe oder bei zu großer Wärme der Fl. bleibt ein Teil des FeS mit grüner Farbe gelöst, fällt aber beim Stehen über Nacht völlig aus. Man filtriert von FeS, dampft das Filtrat ein und glüht die stark seidenglänzenden asbestartigen Fasern von Niob- und Tantaloxalsäure. Die Methode bewährt sich zur quantitativen Entfernung des Fe aufs beste. Sonst hat sie den Nachteil, daß nicht auch Al entfernt wird, und daß das Eindampfen und Verglühen der Rückstände nur schwierig ohne Verlust durchzuführen ist und zu einem neuen Aufschluß nötigt, wenn Ta und Nb getrennt werden sollen. M. LANDECKER (*Unterss. über die quant. Best. der Erdsäuren, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 19); L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 68). Man setzt zu dem wie oben durch Auskochen mit HCl von FeS befreitem Gemenge h. W., wodurch sich Niob- und Tantalsäure kolloid lösen (neben etwas SiO_2 und Fe), filtriert von dem Rückstand, der unaufgeschlossenes Mineral, H_2SO_4 und SiO_2 enthält, fällt aus dem Filtrat kochend durch etwas $NaHSO_3$-Lsg. und wenig NH_3 (die Lsg. muß sauer bleiben) die Säuren und wäscht mit h. W. gründlich (bis die letzte Spur Fe entfernt ist), behandelt den weißen Rückstand mit w. HFl, filtriert, raucht mit konz. H_2SO_4 ab (zur völligen Beseitigung von SiO_2), schm. den durch etwas reduziertes Nioboxyd bläulich gefärbten Rückstand mit der dreifachen Menge $KHSO_4$ in einer Platinschale, um die Säuren l. in HFl zu machen [zur Trennung des Nb von Ta, s. unter c)] und kocht die erkaltete und gepulverte Schmelze so lange mit W. aus, bis $KHSO_4$ völlig entfernt ist. WEINLAND u. STORZ. Bei zu langem Digerieren in der Wärme gehen merkliche Mengen des feuchten Niob-Tantalsäuregemisches in Lsg. Das Fe ist auch durch zweimalige Wiederholung des Schmelzens mit $KHSO_4$ und der folgenden Behandlung bis auf die letzten Spuren nicht zu entfernen. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 40). Das Behandeln mit $(NH_4)HS$ ist zur Entfernung von Sn und W nicht ausreichend (bestätigt von

Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1238); E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 157)). Man schm. daher das abgeschiedene Säuregemisch mit 3 T. eines Gemenges von Na_2CO_3 und S im Porzellantiegel, digeriert nach dem Auslaugen mit W. und das Ungelöste mit HCl. Das so erhaltene Pentoxyd-Gemisch enthält jedoch Na_2O, von welchem man es nur durch Schmelzen mit $KHSO_4$ und Behandeln mit W. trennen kann. H. Rose (*Pogg.* **100**, (1857) 146, 418). Beim Verarbeiten größerer Mengen von Mineralien (25 und 50 kg) muß das Schmelzen zwei- bis dreimal wiederholt werden. Smith. Beim Ausziehen der Schmelze mit W. geht auch Natriumtantalat (und -niobat) in Lsg. Die Lsg. ist daher durch HCl zu fällen und der Nd. durch Digerieren mit $(NH_4)HS$ von Sulfiden zu befreien. Hermann (*J. prakt. Chem.* **113**, (1872) 79). Das Verf. ist langwierig. Schneller werden Sn und W entfernt, wenn man das unreine K_2NbOFl_5 [s. unter c) (S. 206)] zweimal aus HFl umkrist. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 211). Die durch Auskochen der $KHSO_4$-Schmelze mit W. gewonnene Lsg. enthält noch einen nicht unbeträchtlichen Teil Niob- und Tantalsäure, ferner in Aufschwemmung außer diesen noch SnO_2, unl. Sulfate, Fe, Mn und Ti. Um die Erdsäuren quantitativ abzuscheiden, setzt man zu der stark sauren w. Aufschwemmung (mit H_2SO_4 stark angesäuert, wenn durch zu langes Schmelzen SO_3 sich völlig verflüchtigt hat) unter Umrühren tropfenweise wss. SO_2, bis die Fl. deutlich danach riecht, der Nd. sich zusammenballt, flockig wird (sonst ist die Fällung nicht quantitativ und die Filtration trübe und schlecht) und sich schnell zu Boden setzen will, und erhitzt bis nahe zum Kochen (gerät die Fl. ins Wallen, so setzt sich der Nd. langsamer zu Boden). (Die Methode ist kürzer und genauer als die von Rose und von Marignac.) Erwärmt man längere Zeit (20 bis 30 Min.), so fällt Sn vollständig als Metazinnsäure mit aus. Man filtriert, wäscht den Nd. mit h. H_2SO_4, die SO_2 enthält, frei von Fe (der mit etwas NH_3 neutralisierte Nd. wird mit gelbem Ammoniumsulfid zur Entfernung von Sn und von W digeriert und nachgewaschen, das FeS wie vor entfernt, F. Ott (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* **1911**, 6)), wäscht ihn zur Entfernung von Sn einige Male mit w. gelbem Ammoniumsulfid nach und trennt in dem veraschten Nd. Nb von Ta und von Ti auf die weiter unten angegebene Art und Weise. Enthalten die Erdsäuren unl. Sulfate, so löst man erstere durch ein w. Gemisch von H_2SO_4 und H_2O_2 heraus (zur quantitativen Abscheidung von $PbSO_4$ kann A. ohne Nachteil zugesetzt werden). Weiss u. Landecker (a. a. O., 72, 94); Landecker. Von der Verarbeitung von Samarskit herrührendes Nb_2O_5 (ohne Ti und Ta, mit erheblichen Mengen von H_2SO_4und $(NH_4)_2SO_4$, mit etwas Fe und Sn) wird durch Ammoniumsulfid, HCl und Ausglühen mit $(NH_4)_2CO_3$ gereinigt. W. Muthmann, L. Weiss u. R. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 60). Zur Trennung der Niob- und Tantalsäure von SiO_2 kann die Tatsache nutzbar gemacht werden, daß Natriumhexaniobat und -tantalat nur in W., nicht in NaOH l. sind. Dadurch Schmelzen des Minerals mit $KHSO_4$ und Behandeln mit W., Ammoniumsulfid und verd. H_2SO_4 [s. oben] erhaltene Gemenge schm. man mit NaOH, löst in k. verd. NaOH, filtriert, wäscht wiederholt mit verd. NaOH, und mit lauwarmem W., bis das Filtrat mit verd. H_2SO_4 keinen Nd. mehr gibt, schm. den Rückstand mit KOH, löst in W. und fällt mit H_2SO_4. W. E. von John (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2040).

4. Man schließt fein gepulverten Columbit mit der dreifachen Menge $NaHSO_4$ auf, digeriert die erkaltete M. öfters mit h. W., läßt eine 12%ige Lsg. von Oxalsäure (5 Mol. auf 1 Mol. Nb_2O_5) hinzufließen, fügt nach längerem Stehen die mol. Menge neutralen Ammoniumoxalats hinzu, filtriert vom ungel. Anteil (unter geringem Zusatz von Essigsäure, da sonst kein klares Filtrat zu erzielen ist) ab, dampft teilweise (damit sich das weniger l. Tantaloxalat abscheiden kann) ein und behandelt mit der zur Zerstörung der Oxalsäure berechneten Menge HNO_3 (1 : 3) am Wasserbade, oder die Oxalsäure-Lsg. auf einem langsam zu heizenden Sandbade

mit einem langsamen Strom von Cl. Die Zers. mit H_2SO_4 ist, da man über freier Flamme arbeiten muß, unvorteilhaft. Man erhält nicht völlig reines dichtes Nb_2O_5. Zur Gewinnung des in den Filtraten enthaltenen Nb_2O_5 wird die eisenreiche Lsg. (unter Zusatz von KSCN als Indikator) mit 10%ig. $NaHSO_3$-Lsg. reduziert und mit NH_3 bis zur ersten Spur Fe gefällt. Der sämtliches Nb_2O_5 enthaltende Nd. muß durch Dekantieren mit sd. W. schnell gereinigt werden. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 50). Die Alkalisulfate können bei Columbiten (nicht bei Tantaliten) durch $(NH_4)HSO_4$ ersetzt werden. Gefäße aus Pt werden, besonders infolge der Ggw. von TiO_2, angegriffen; besser sind solche aus Quarz. W. B. GILES (*Chem. N.* **99**, 25; *C.-B.* **1909** I, 511). — 5. Schmelzen mit $Na_2S_2O_3$ führt nicht zu einer wirksameren Entfernung des Sn und W (als Sulfosalze). PENNINGTON (a. a. O., 45). — 6. Man übergießt fein gepulverten Columbit mit einer Lsg. von 3 T. $KHFl_2$, verdunstet fast bis zur Trockne, schm. das Gemenge und löst die rosenrote M. in HFl enthaltendem sd. W. Die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle von Kaliumnioboxyfluorid werden durch Umkristallisieren (besser nach vorhergehender Behandlung mit H_2S) eisen- und manganfrei erhalten. Für größere Arbeiten schm. man das Mineral mit 2 T. $KHFl_2$, behandelt mit W., verdampft die von Quarz, $CaFl_2$ und K_2SiFl_6 abfiltrierte Lsg. zur Trockne und erhitzt bis zur Verjagung der HFl mit H_2SO_4. Beim Kochen der mit W. verd. Lsg. fällt $Nb(OH)_5$ vollständig nieder. Es wird durch $KNa(H_4C_4O_6)$ in der Hitze von Fl, Mn, W und Sn befreit. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **37**, 355; *J. B.* **1864**, 685). Die Verwendung von $KHFl_2$ und von HFl ist mit vielen Schwierigkeiten und Gefahren verbunden. GILES. Das Verf. dauert kürzere Zeit und gibt schnellere Entfernung von Fe und Mn als der Aufschluß mit $KHSO_4$. Als Ersatz für die großen Platingefäße sind Gummi-Bechergläser und -Trichter verwendbar. Man reibt das fein gepulverte Mineral mit 3 T. KFl zusammen, macht mit konz. HFl zu einer Paste an, läßt das sich erhitzende Gemisch unter gelegentlichem Rühren, und, wenn es hart wird, unter Zusatz von HFl mehrere Stunden stehen, treibt auf dem Wasserbad den Überschuß von HFl ab, erhitzt weiter auf einer Eisenplatte und dann über freier Flamme, nimmt die beim Erkalten rosafarben gewordene (tiefe Blaufärbung deutet auf unvollständige Zers.) Schmelze mit W., dessen Menge zur vollkommenen Lsg. unzureichend ist, und etwas HFl (größere Mengen lösen zu viel Ta) auf, kocht, filtriert und läßt stehen, bis u. Mk. dünne durchsichtige Blätter von K_2NbOFl_5,H_2O erscheinen, saugt vom ausgeschiedenen K_2TaFl_7 ab, konz. etwas, wenn nötig, krist. den ersten Anschuß, wenn er durch Mn oder Fe rötlich ist, um und sammelt den zweiten reinen. PENNINGTON (a. a. O., 45). Auch Euxenit und Aeschynit lassen sich nach dem Verf. von GIBBS zersetzen. W. M. BARR (*J. Am. Chem. Soc*, **30**, (1908) 1669). Zur Reinigung eines Gemisches von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 erhitzt man mit dem sechsfachen Gewicht $KHFl_2$ so lange, bis noch eine Lsg. vorhanden ist, fügt 200 ccm h. W. und HFl bis zur Klärung hinzu, fällt mit NH_3 aus, läßt absitzen, filtriert, wäscht mit NH_3-W. aus, löst mit W. und wenig HFl, dampft zur Trockne, befeuchtet mit 10 ccm konz. H_2SO_4 und erhitzt zur Entfernung der HFl, löst nochmals in 200 ccm W. und fällt schließlich nochmals mit NH_3. So wird das Gemisch völlig rein. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, 393; *C.-B.* **1911** I, 1249). — 7. Aufschluß mit Borax (geschm. und fein gepulvert) kann den durch $KHSO_4$ ersetzen. PENNINGTON (a. a. O., 43). — 8. Man schm. Columbit mit K_2CO_3 (3 Mol. auf 1 Mol. Nb_2O_5) am Gebläse, nimmt die Schmelze mit h. W. auf, scheidet in der durch kolloides $Fe(OH)_3$ tief braunrot gefärbten Lsg. mit einem Tropfen A. aus dem gebildeten K_2MnO_4 das Mn ab, verdampft das Filtrat mit HCl zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenig HCl, nimmt mit h. W. auf, neutralisiert beinahe mit NH_3, reduziert das Fe mit $NaHSO_3$, kocht auf und filtriert die rein weiß ausfallende (nicht völlig reine) Niobsäure ab. Ausbeute 64.8% des Columbits. RUSS. Man schm. 1 T. feinst gepulverten Columbit mit $2^1/_4$ bis 3 T. K_2CO_3 und, bei Ggw. von viel Sn oder Sb, mit etwas feiner Kohle

im Stahltiegel, der unter Ausfütterung des Zwischenraums mit Holzkohlenpulver und oben mit Holzkohlenstücken in einem Graphittiegel steht, in Griffins Radialgasofen (Gebläse entbehrlich) (bei 20 g Mineral 1 Std.), läßt die Schmelze sich setzen, wobei Sn an den Wänden haftet, nimmt mit W. auf, wobei Fe und Mn als schwarze Oxyde in Form eines schweren kristallinen Sandes zurückbleiben, während Nb und Ta leicht in die hellgrüne, schnell braun werdende Lsg. gehen, gibt etwas Kaliumsulfid-Lsg. zu, gießt die schwarze Fl. in (gegenüber K_2CO_3 etwas überschüssige) h. verd. HCl (80 bis 100 ccm auf 1 l W.), erhitzt bis zur Abscheidung der Säuren, dekantiert, wäscht ebenso und arbeitet weiter nach (3). Lsg. und Waschwässer enthalten nur sehr wenig Nb und Ta, wenig Fe und Mn. Der schwarze Rückstand enthält im wesentlichen Zirkonium. GILES. — 9. Rohes Natriumniobat (bei der technischen Tantalgewinnung durch Ausfällen der Ablaugen mit Na_2CO_3 erhalten; weist als Verunreinigungen Fe_2O_3, Spuren von WO_3, etwas Ta_2O_5 und W auf) wird zunächst durch Schmelzen mit $KHSO_4$ in einer großen Platinschale mit Asbestdeckel von Fe, Na und W befreit. Die Schmelze wird mit W. aufgenommen, Nb_2O_5 abfiltriert, mit etwas starker HCl aufgekocht und mit HCl-haltigem W. ausgewaschen. Die letzten Spuren von Fe werden durch erneutes Schmelzen mit $KHSO_4$ und $NaHSO_4$ entfernt. Fl kann durch Kochen des unreinen Prod. mit KCN nicht komplex gebunden werden. Trennung von Ta nach MARIGNAC. H. BILTZ u. L. GONDER (*Ber.* **40**, (1907) 4963; *C.-B.* **1908** I, 614). — 10. Aus Hjelmit. Man mengt das sehr fein gepulverte Mineral (150 bis 200 g) innig mit $^1/_5$ seines Gew. an trocknem Na_2CO_3 und $^1/_8$ Zuckerkohle, kalziniert 5 bis 6 Stunden in einem Tiegel aus Retortenkohle bei der Temp. der Eisenproben, wandelt Nb_2O_5, Ta_2O_5 und TiO_2 durch starkes Erhitzen [näheres siehe bei Nb, C und N] in ein Gemenge von Nitriden und Carbiden um, nimmt mit sd. konz. HCl die stark zusammengesunkene und halb geschm. M. auf (Entfernung von Sn, Fe, Ca, wenigstens größtenteils, und etwas Y; völlige Reinigung könnte schon durch Behandlung des unl. Rückstands der ersten Operation mit gasförmiger HCl erreicht werden) und läßt auf das sehr trockne Prod. in einem weiten Rohr aus böhmischem Glas mit mehreren Einschnürungen Cl einwirken, indem man die Temp. nur so weit erhöht, wie für die Verflüchtigung der Metallchloride notwendig ist. Es bilden sich im allgemeinen nur Spuren von Nioboxychlorid. Man treibt nach und nach in die letzte Ausbauchung des Rohrs eine kleine Menge $FeCl_3$, rotes Wolframoxychlorid und mitgeführte Chloride von Nb und Ta, während die viel flüchtigeren Chloride des Sn, Ti, Si bei geringer Temp.-Erhöhung durch den Gasstrom fortgeführt werden. Nach Verflüchtigung der Chloride bleibt eine salzartige geschm. M. zurück. Man nimmt durch sd. mit HCl angesäuertes W. die Chloride des U und Mn und die Chloride oder Oxychloride des Y und der Ceritmetalle auf. Die Chloride von Nb und Ta werden dann durch W. zers.; man ersetzt die dekantierte Fl. zwei oder dreimal durch reines W. Das letzte über den Oxyden stehende Waschwasser wird durch NH_3 neutralisiert und im Trockenschrank bis zum Verschwinden jeden Geruchs nach NH_3 stehen gelassen. Man nimmt die Gesamtheit der gefällten Oxyde (in der Regel sehr rein) aufs Filter, kleine Mengen von Fe oder W kann man nach ROSE [siehe unter (3) auf S. 199] entfernen). Die sauren von der Zers. der Chloride durch W. und den folgenden Waschungen stammenden Fll. enthalten ziemlich viel Nb_2O_5 und Ta_2O_5, die man durch NH_3 völlig ausfällen kann. — 11. Man kann auch in sehr verd. HCl-Lsg. unter Erwärmung auf 70° bis 80° mit H_2SO_3 fällen und den Nd. mit SO_2 enthaltendem W. waschen. Man darf die Waschungen nicht unterbrechen, da sich sonst Niob- und Tantalschwefelsäure welche die Filter verkleben und jede Filtration unmöglich machen, bilden. Durch die Anwendung von H_2SO_3 wird die Fällung einer kleinen Menge Fe, die in den Fll. vorhanden ist, vermieden. [Die Trennung von Nb und Ta erfolgt nach MARIGNAC unter c)]. A. JOLY (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 138). — 12. Über Verarbeitung von

Euxenit s. Darst. (16) unter b) [S. 205]. — 13. Zur Ausscheidung von Nb und Ta aus Mariupolit zers. man mit schwacher HCl, fügt zu je 10 g des unzers. gebliebenen Anteils 200 ccm W. und 10 ccm konz. H_2SO_4, D. 1.845, erwärmt mit HFl auf dem Wasserbade bis zur Zers. aller Mineralien, mit Ausnahme des Zirkons (je nach Feinheit des Pulvers und Menge 8 Stunden bis 3 Tage), treibt überschüssige HFl und H_2SO_4 aus, gibt 200 ccm W. zum Rückstand und erwärmt, wobei nur ZrO_2, Ta_2O_5 und Nb_2O_5 ungel. bleiben, löst die beiden letzteren durch Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 und HFl, filtriert, treibt aus dem Filtrat HFl aus, verd. mit W. und fällt Niob- und Tantalsäure durch starkes Kochen. Da beim ersten Abfiltrieren der Sulfate etwas Nb in Lsg. gehen kann, behandelt man die Sulfatmasse mit festem NaOH, filtriert Fe (und seltene Erden) ab, glüht, schm. mit $K_2S_2O_7$, laugt mit k. W. aus und erwärmt die Lsg. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad (weil sonst Niobsäure in Lsg. geht). J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 207; *C.-B.* **1909** I, 1967).

b) *Trennung der Niob- und Tantalsäure von Titan.* — 1. Durch Behandlung der $KHSO_4$-Schmelze mit k., ROSE. h. Wasser. HERMANN. Die Methode beruht auf falscher Grundlage, MARIGNAC (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 448; *Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, (1868) 28); führt auch nicht annähernd zu einer Trennung. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 75). Behandelt man die Schmelze von $KHSO_4$ mit TiO_2 mit k. W. (unter Durchleiten von Luft zur Beschleunigung der Lsg.), so geht Ti völlig in Lsg., Nb bleibt unter denselben Umständen (unvollständig) ungelöst, Ta mehr, aber nicht quantitativ. $NaHSO_4$ gibt ähnliche Schmelzen, die sich aber leichter lösen. Schmelzen mit $(NH_4)HSO_4$ lassen beim Kochen mit W. Ta zurück, solche mit TiO_2 geben eine Lsg., die sich erst nach zweistündigem Kochen zu trüben anfängt; sind Ta und Ti zugegen, so wird Ti zurückgehalten, auch bei Wiederholung des Schmelzens und Auskochens. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 87). — 2. Man krist. die Kaliumdoppelfluoride [s. unter c)] aus sehr überschüssiger HFl um. Hierbei geht das Doppelsalz des Nioboxyfluorids in ein solches des Niobfluorids über, das mit Kaliumtitanfluorid nicht isomorph und weit leichter l. ist, sich deshalb verhältnismäßig leicht rein erhalten läßt und beim Umkristallisieren aus W. titanfreies Kaliumnioboxyfluorid liefert. Die Methode ist langwierig und für kleine Mengen unausführbar. MARIGNAC. Die fraktionierte Kristallisation der Doppelfluoride gibt keinen Erfolg. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1684). Man erhält erst nach vielen mühsamen Kristallisationen ein nur annähernd titanfreies Prod., während völlige Scheidung auch bei fortgesetzten Verss. unmöglich ist. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 27, 28). K_2TaFl_6 ist durch eine Kristallisation oder zwei frei von Ti zu erhalten, dagegen reichert sich K_2TiFl_6 in der Nb-Verb. an. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 157). Es bleiben mehrere Zehntel % TiO_2 im $K_2NbOFl_5.H_2O$. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 188). Durch eine begrenzte Zahl von Kristallisationen läßt sich Ti aus K_2NbOFl_5 nicht entfernen, viermalige Kristallisation aus ziemlich konz. HFl (als K_2NbFl_7) entfernt die Hälfte des Titans. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1240). Man krist. K_2NbFl_7 viermal aus 20%ig. HFl, führt (zur Entfernung von Ta) in K_2NbOFl_5 über, zers. mit H_2SO_4 (zur Entfernung einer Spur Si) und kocht mit W. K_2NbFl_7 wird durch Kristallisation von K_2NbOFl_5 aus starker HFl erhalten. Um es umzukristallisieren, wird zweimal Handelsäure, zweimal völlig gereinigte HFl benutzt. Der erste Anschuß bei jeder Kristallisation dient als Ausgangsmaterial für die nächste. Die Mutterlaugen der am weitesten vorgeschrittenen Kristallisationen werden zur Kristallisation des unreineren Materials benutzt. Von den Kristallen wird die Mutterlauge abgeschleudert. Die vierte (reinste) Kristallisation (A) ist frei von Sn und W; ebenso reine Kristalle (B) werden durch Konz. der Mutterlaugen der dritten und vierten Kristallisation erhalten. Man kocht die Lsg. von (A) mehrere Tage, erhitzt das K_2NbOFl_5,H_2O mehrere Stunden, löst in W., filtriert warm und fährt so fort, bis der unl. Rückstand kein Ta mehr enthält, zers. das K_2NbOFl_5 durch einen großen Überschuß von H_2SO_4, mit dem so lange erhitzt wird, bis die M. trocken ist und verhältnismäßig wenig freie Säure enthält, behandelt mit W. und wäscht oft durch Dekantieren. D. des nach mehrstündigem Glühen erhaltenen Nb_2O_5 4.8. CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1638). Das Umkristallisieren abwechselnd aus H_2O_2 und HFl dürfte eine der besten

Methoden zur Entfernung des Ti sein. Denn die Löslichkeit von K_2TiFl_6 nimmt durch HFl ab, die von K_2NbOFl_5 verhält sich umgekehrt. HALL u. SMITH (a. a. O., 211). Die Doppelfluoride mit Rb und Cs besitzen nicht so verschiedene Löslichkeit, daß sie zur Trennung des Nb von Ti brauchbar wären. PENNINGTON (a. a. O., 67). — 3. Man kocht die K_2TiFl_6 und K_2NbOFl_5 enthaltende verd. Lsg. 12 Stunden lebhaft unter Ersatz des verdampfenden W., gießt von ausgeschiedenem $K_2Nb_3O_6Fl_5$ ab, dampft die Fl. zur Kristallisation ab, wäscht das K_2NbOFl_5 durch Dekantieren mit W. einigemale aus, löst in W., kocht die verd. Lsg. wieder und fährt so fort. Das K_2NbOFl_5 ist titanfrei. KRÜSS u. NILSON. — 4. Man krist. die Kaliumdoppelfluoride aus HCl-Lsg. So recht günstige Trennung auch von Tantal. WEISS u. LANDECKER. [Über Entfernung des Ti aus der $KHSO_4$-Schmelze durch Kochen mit HCl vgl. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH, weiter unten.] — 5. Man kocht lange unter Ersatz des verdampfenden W. Lsgg. von K_2NbOFl_5. Es entsteht ein unl. saures Salz, das frei von Ti ist. KRÜSS u. NILSON (*Ber.* **20**, (1888) 1676). So ist das Ti bis auf 0.05 % TiO_2 zu entfernen. HALL. — 6. Die Flüchtigkeit von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 beim Erhitzen mit HFl ist zur Trennung von Ti nicht brauchbar. PENNINGTON (a. a. O., 56). Man verwandelt die Säuren in die Chloride. BLOMSTRAND (*Acta Lund.* **1864**). Man dest. fraktioniert $NbCl_5$ bzw. $NbOCl_3$ und das viel leichter flüchtige $TiCl_4$. Das Säuregemisch wird mit fein verteilter Kohle aus Stärke gemischt, mit A. angefeuchtet, in Teigform in ein Platinschiff gebracht, fast bis zur Rotglut erhitzt und noch heiß mit Cl behandelt. KNOP (*Ber.* **20**, (1887) 1347). Erhitzt man die Säuren in CCl_4-Dampf oder in S_2Cl_2 [vgl. a. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1243)], so bleiben beträchtliche Mengen Ti beim Niob, HALL u. SMITH (a. a. O., 189), trotzdem $TiFl_4$ eine außerordentlich flüchtige Fl., $NbCl_5$ fest und kristallinisch ist. Auch die fraktionierte Chlorierung der Oxyde in Ggw. von Cl bleibt erfolglos. SMITH (a. a. O., 154, 157). — 7. Die Reinigung der Niobsäure durch Überführung in $NbCl_5$, Lösen in konz. HCl und Fällen mit H_2SO_4, wobei geringe Mengen Ti nicht mitfallen, ist zu umständlich. Man löst $Nb(OH)_5$ (tantalfrei, aus Samarskit erhalten) nach Reinigung mit Ammoniumsulfid und SO_2 [s. oben] in einer Hartbleischale in HFl, wobei $NbFl_5$ und wahrscheinlich H_2TiFl_6 entstehen, fügt NH_3 bis zum deutlichen Nd. und zu deutlicher alkal. Rk. zu, rührt die ausgefallenen Ammoniumdoppelfluoride mit konz. HCl zu Milch an, fällt mit H_2SO_4 in der Hitze, nutscht die Niobsäure, die frei von Ti und auch von Fe ist, ab, wäscht mit w. verd. H_2SO_4, wiederholt in der gelben Mutterlauge die Fällung mit NH_3 und die folgenden Operationen, und verflüchtigt zurückgehaltene H_2SO_4 durch Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$. D. der Niobsäure 4.4859 bzw. 4.4839. F. OTT (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1911**, 7).

8. Man erzeugt in W. l. Natriumniobat durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und verhindert die B. einer l. Nb-Ti-Verb. durch Zugabe einer oxydierenden Substanz. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 77; *D. R.-P.* 221429 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1766). Schm. man Ti enthaltendes Nb_2O_5 mit Na_2CO_3 allein, so enthält der wss. Auszug neben dem Nb 8 % des Titans. MARIGNAC; WÖHLER. Man schm. gerade so viel Na_2CO_3, daß die spätere Schmelze dünnfl. wird, im Platintiegel zur klaren Fl. ein, gibt das Säuregemenge zu, bedeckt den Tiegel und entfernt die Gebläseflamme einige Sekunden (da sonst durch lebhaftes Schäumen Verluste eintreten), erhitzt wieder mit dem Gebläse so, daß die Ränder des Tiegeldeckels rotglühend werden, entfernt, sobald Lsg. eingetreten ist, das Gebläse, wirft $NaNO_3$ (nicht KNO_3; bei 0.3 g Säuren höchstens eine gute Messerspitze voll) auf die Schmelze, erhitzt mit langer Gebläseflamme 8 bis 10 Sekunden, sodaß KNO_3 nicht völlig in KNO_2 übergehen kann, läßt erkalten, löst in h. W., indem man W. in den Tiegel bringt und mit kleiner Flamme erwärmt, kocht, bei Ggw. erheblicherer Mengen von Ta einige Zeit, und filtriert. Aus dem Filtrat wird eine kleine Menge Ti (falls das Mineral mehr als 3 % bis 4 % Ti enthält; sonst ist das Filtrat titanfrei) durch

H_2S gefällt. Man leitet H_2S in die k. nicht zu konz. Lsg. so lange, bis der fast augenblicklich ausfallende Nd. nicht mehr stärker wird, läßt einige Zeit in der Kälte stehen, damit der Nd. sich zu Boden setzt und besser filtrierbar wird, und wäscht mit Natriumpolysulfid-Lsg. Ist im Filtrat trotz genügend langen Einleitens von H_2S noch Ti, so müssen die gefällten Säuren nochmals wie vor geschm. werden. Das von Ti freie Filtrat kocht man zur Entfernung des H_2S, säuert mit H_2SO_4 an, versetzt mit SO_2 [s. unter a) (S. 199)], erwärmt, läßt $Nb(OH)_5$ und $Ta(OH)_5$ sich absetzen, filtriert, trocknet den Nd. und glüht unter Vermeidung der Reduktion durch Filterkohle. Die Trennung ist quantitativ. [Belegzahlen im Original.] WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 78). Die Erfolge sind bei Ggw. größerer Mengen vom Nb schlecht. OTT. Das Verf. bewährt sich zum Teil gut (bei wenig Nb enthaltendem Fergusonit [s. a. bei Ta]). Die Mengenverhältnisse von Na_2CO_3 und $NaNO_3$ sowie die Dauer des Erhitzens spielen eine große Rolle. Die günstigsten Arbeitsbedingungen sind auszuprobieren. E. WEDEKIND u. W. MAASS (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 2315). Beim Ersatz von $NaNO_3$ durch Na_2O_2 geht Ti mit in den wss. Auszug. WEISS u. LANDECKER. — 9. Schm. man Nb_2O_5 oder Ta_2O_5 mit Na_2CO_3 und gibt nach und nach kleinere Mengen von Na_2SO_3 nach, so lösen sich die erkalteten Schmelzen in h. W., die mit TiO_2 wird nicht gelöst. Sind die drei Verbb. gleichzeitig zugegen, so gehen bei Verwendung von 0.15 g TiO_2 0.002 g Ti mit in Lsg. Auch bei Ersatz des W. durch A. erhält man kein anderes Ergebnis. 70%ig. A. fällt auch Nb und Tantal. Die Methode kann aber wohl zur Trennung nutzbar gemacht werden. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 85). — 10. Trotzdem beim Ausziehen der Schmelze von TiO_2 mit einem Gemenge von 2 T. Na_2CO_3 und 1 T. Borax durch h. W. Ti völlig zurückbleibt, dagegen die Niobschmelze ll. in h. W., die Tantalschmelze sll. in k. W. ist, werden bei Ggw. aller drei Verbb. selbst ziemlich große Mengen Ti bei Ggw. kleiner Mengen Nb (mehr Ta) gelöst. Zusatz von $NaNO_3$ wirkt nicht so günstig wie bei Abwesenheit von Borax [vgl. oben unter (8)]. Borax allein liefert kein Ergebnis. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 81). — 11. Man trägt das Säuregemenge in ein im Silbertiegel geschm. Gemenge von KCN mit KOH, sobald dessen Schäumen aufgehört hat, ein, wobei die Schmelze aufbraust und etwas schwer flüssig wird, erhitzt noch etwa $^1/_2$ Minute, läßt erkalten, spült die grauweiße Schmelze mit h. W. aus dem Tiegel heraus, setzt das gleiche Vol. h. W. zu und kocht einmal auf (sonst bleibt wl. Kaliumtantalat (Niobat ll.) ungelöst), filtriert von dem grauweißen Metatitanat ab, setzt zum Filtrat HCl, damit auch etwa gelöstes Ag mitfällt, kocht bis zur völligen Vertreibung der HCN, löst mit H_2O_2 Niob- und Tantalsäure und filtriert von AgCl ab. Trennung quantitativ. [Zahlen im Original.] Bei gleichen Mengen Erd- und Titansäure nimmt man 6 T. KCN und 1 T. KOH. Fehlt KOH, so bleiben die Erdsäuren größtenteils ungelöst; ist zu viel vorhanden, so geht etwas Ti in Lsg. Verjagt man HCN nicht völlig, so ist die Fällung der Säuren durch HCl mangelhaft. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 83). — 12. SO_2 im Überschuß über die zur Entfärbung nötige Menge fällt zwar Nb und Ta [vgl. S. 199] quantitativ und $Ti(OH)_4$ auch bei langem Kochen aus einer Lsg. von Pertitansäure nicht. Verwendet man aber die drei Säuren gleichzeitig und behandelt den beim Ausziehen der $KHSO_4$-Schmelze mit h. W. bleibenden Rückstand nach Lösen in H_2O_2 wie vor, so bleibt sämtliches Ti bei Nb und Ta. Man gibt zu der mit H_2O_2 hergestellten h. Lsg. der Säuren tropfenweise SO_2, bis eben Entfärbung eintritt, fügt noch einen Tropfen SO_2 zu (der Nd. von $Nb(OH)_5$ und $Ta(OH)_5$ fällt sofort aus), kühlt durch Zugabe des gleichen Vol. k. W. ab, filtriert sofort durch ein möglichst großes Filter, wäscht den Nd. mit k. verd. SO_2, bis das Filtrat durch H_2O_2 sich nicht mehr gelb färbt (es geht mehr Ti in Lsg. als beim Nd. bleibt) und wiederholt Auflösung und Fällung des Nd. fünfmal. Dann ist der Nd. bei nicht zu großer anfänglicher Menge von TiO_2 völlig titanfrei, bei sehr großem Überschuß enthält er Ti in sehr geringer Menge. [Belegzahlen im Original.] Eine für alle Fälle befriedigende Trennung läßt sich vielleicht erzielen, wenn man eine k. H_2O_2 enthaltende Lsg. der Säuren mit überschüssiger SO_2 über Nacht stehen läßt. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 88). — 13. Gießt man eine Lsg. in konz. H_2SO_4 in W. oder in eine gesättigte Lsg. von K_2SO_4, Na_2SO_4

oder $MgSO_4$ und läßt stehen, so bildet sich ein Nb und Ta enthaltender Nd. (nicht quantitativ), der völlig frei von Ti ist. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 86). [Näheres bei Niobsäure (S. 226) und bei Titansäure (ds. Handb. III, 1, Nachträge).] Durch Behandeln der Säurehydrate mit verd. H_2SO_4 ist das darin unl. $Nb(OH)_5$ nicht von dem l. $Ti(OH)_4$ zu trennen. HALL u. SMITH (a. a. O., 193). — 14. Man fällt K_2NbOFl_5-Lsg. durch genaues Neutralisieren mit NH_3 und darauf folgendes Kochen. Ti wird nicht gefällt. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **100**, (1885) 740). Löst man den Nd. in HFl, fällt wieder und wiederholt dies noch dreimal, so ist die Niobsäure titanfrei. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1245). Fraktionierte Fällung mit NH_3, SMITH, und Fällung mit anderen Basen, HALL u. SMITH, ist erfolglos. Durch verd. NH_3 wird bei Ggw. von Nb und Titan $Nb(OH)_5$ zuerst gefällt, Ti konz. sich in der letzten Fraktion. Keine Fraktion besteht völlig aus $Ti(OH)_4$; selbst die letzte enthält viel $Nb(OH)_5$. HALL u. SMITH (a. a. O., 184). KOH führt trotz des verschiedenen Verhaltens der Nb- und Ti-Ndd. [s. unter Nb-Verbb. (S. 215) und Ti-Verbb. (ds. Handb. III, 1, Nachträge)] nicht zum Ziel [Zahlen im Original], ebenso wenig NaOH und organische Basen [s. S. 216]. HALL u. SMITH (a. a. O., 191). — 15. Fällungen mit KJO_3, Na_2HPO_4 und Formoxim [s. S. 216] sind zur Trennung unbrauchbar. HALL u. SMITH (a. a. O., 211). — 16. Bei zweimaliger Behandlung mit mäßig w. 20%ig. Ammoniumsalicylat-Lsg. unter ständigem Rühren geht aus dem Säuregemisch nur Titansäure, diese quantitativ, in Lsg. Man schm. lufttrocknen Euxenit (4 bis 5 g; fein gepulvert und gesiebt) in einer Platinschale mit der sechsfachen Menge von entwässertem $NaHSO_4$ unter ständigem Rühren bis zum klaren ruhigen Fluß, nimmt die k. Schmelze in k. W. auf, versetzt mit etwas H_2SO_4 (10 ccm konz.), verdünnt sehr stark mit W. (auf 2 bis 2½ l), kocht unter Rückfluß 8 bis 10 Stunden (wird die Fl. durch H_2O_2 noch gelb gefärbt, so muß stärker verd. und weiter gekocht werden), saugt ab, wäscht den Nd. mehrmals mit k. W., löst noch feucht in einem Gemisch von 5 Vol. 25%ig. KOH und 1 Vol. 10%ig. Mannit-Lsg. (300 ccm), fällt Pb durch Zutropfen von farblosem Ammoniumsulfid und aus dem Filtrat Niob- und Tantalsäure durch Zusatz der dem KOH doppelt aeq. Menge H_2SO_4 und Stehenlassen über Nacht, fügt 20%ig. Ammoniumsalicylat-Lsg. (500 ccm auf 3 g K_2NbFl_7) hinzu, erwärmt gelinde unter ständigem Rühren mit der Turbine 1 Stunde, wobei Fl. und Nd. sich gelb färben, läßt absitzen, filtriert noch h., wäscht mit h. Ammoniumsalicylat-Lsg. und mit sd. W. so lange, bis das Filtrat durch $FeCl_3$ nicht mehr violett gefärbt wird, verglüht den Rückstand, der noch etwas Ti enthält, löst in HFl und konz. H_2SO_4, dampft fast bis zur Trockne, wiederholt die Behandlung mit Ammoniumsalicylat und verglüht. Dieses Nb_2O_5 gibt die H_2O_2-Rk. auf Ti nicht mehr. Ta verhält sich wie Niob. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 5, 27).

c) *Trennung des Niobs vom Tantal.* — In einem Gemisch von Ta_2O_5 und Nb_2O_5 kann durch Best. der D. (die des Nb_2O_5 ist sehr verschieden von der des Ta_2O_5) auf die prozentuale Zus. geschlossen werden [Ausführung im Original]. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, 393; *C.-B.* **1911** I, 1249). — 1. Man löst die nach a) und b) vorgereinigten Säurehydrate in (möglichst wenig, WEINLAND u. STORZ) HFl, erhitzt zum Kochen, filtriert, versetzt mit 0.25 T. KFl auf 1 T. Pentoxyd und läßt erkalten. Scheidet sich hierbei kein K_2TaFl_7 aus, so engt man die Lsg. durch Kochen ein, bis zu etwa 7 ccm auf 1 g Pentoxyd, läßt erkalten und wäscht die abgeschiedenen feinen Nadeln von K_2TaFl_7 mit W., bis das Waschwasser nur noch Rk. auf Ta gibt. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 63). Es muß mit Galläpfeltinktur schwefelgelb, nicht mehr zinnoberrot (Ggw. von Nb) werden. MARIGNAC. Es tritt keine Färbung auf. Aber K_2TaFl_7 bildet Prismen, K_2NbOFl_5,H_2O Tafeln, wodurch u. Mk. sich die geringsten Mengen von Nb neben

Ta nachweisen lassen. W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 61). [Vgl. a. unter Nachweis (S. 213).] Man versetzt dann Filtrat und Waschwasser mit mehr KFl, engt ein und fährt so fort, bis den Nadeln des K_2TaFl_7 sich Blätter von K_2NbOFl_5,H_2O beizumischen beginnen. MARIGNAC. Die Lsg. des nach (3) unter a) erhaltenen Erdsäuregemisches in HFl und etwas KFl wird gekocht, mit W. verd. und wieder gekocht. Sämtliches Ta wird als praktisch unl. $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ gefällt, während K_2NbOFl_5 in Lsg. bleibt. W. E. VON JOHN (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2041). Zur Auflösung der rohen Tantalsäure (aus Tantalit, mit höchstens 50% Ta_2O_5, ferner mit Nb, Al, Si, Ca in größeren Mengen, mit Fe und Ti in Spuren, frei von Sn) in HFl haben sich Hartbleischalen bewährt (eine blaue Oberflächenschicht schützt vor weiterem Angriff). Man erwärmt, nachdem der erste stürmische Angriff vorüber ist, verd., filtriert von einem unl. Rückstand [seine Weiterverarbeitung s. unten] ab, setzt eine auf Ta und Nb ber. Menge $KHFl_2$ in der Siedhitze zu und krist. fraktioniert (2 kg Rohmaterial 4 Wochen). Ti und Fe sammeln sich in den Nb enthaltenden, von Ta freien Endfraktionen an. Man erhält nur wenig kleine Mittelfraktionen mit Nb und Tantal. Verarbeitung des Rückstandes: Er wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge $KHSO_4$ andauernd geschm., der Salzkuchen mit W. aufgekocht (Entfernung von Fe), ungel. Tantal-, Niob- und Titansäure abfiltriert, letztere durch andauerndes Kochen mit HCl ausgezogen, die Lsg. stark verd. und abermals gekocht (damit nicht Verluste durch Lösen von Tantalschwefelsäuren entstehen), das noch Ca enthaltende Säuregemenge mit HFl und weiter wie oben behandelt. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. — 2. Man löst die gewaschenen feuchten Pentoxydhydrate [s. Darst. (3) unter a) (S. 199)] in ziemlich konz. HFl, filtriert durch einen Heißwassertrichter von unzers. Mineral und (durch Ggw. von etwas K_2SO_4 gebildetem) K_2SiFl_6 ab, fügt so viel KOH zum Filtrat, daß sich Ta in K_2TaFl_7 verwandelt, filtriert die ausgeschiedene größte Menge davon ab und saugt es trocken (nach einmaligem Waschen und Trocknen an der Luft 11 kg aus 21.3 kg Columbit), dampft die Mutterlauge in Absätzen unter Zugabe von KOH ein, sammelt die hexagonalen harten kurzen Kristalle der (verunreinigten) Nb-Verb. (8 bis 10 kg), erhitzt mit dem doppelten Gew. H_2SO_4 gelinde, bis die Hauptmenge der HFl ausgetrieben ist, dampft bis zum starken Rauchen ein, erhitzt weiter (mehrere Stunden), bis der Überschuß an H_2SO_4 fast vollständig vertrieben ist, kocht aus dem Rückstand mit W. die Sulfate aus, wäscht die unl. Hydroxyde, löst in HFl, dampft mit KOH ein, entfernt den ersten Kristallanschuß, dampft die Mutterlauge unter Zusatz von so viel KOH, daß alle Metallsäuren in Doppelfluoride verwandelt werden können, zur Trockne, löst in W., fügt verd. KOH zu der sd. Fl., bis ein bleibender und ziemlich beträchtlicher Nd. entsteht, kocht einige Zeit, filtriert von dem wesentlich aus K_2TaOFl_5 bestehenden Nd. ab, fällt Pt durch H_2S, krist. fraktioniert, entfernt die drei ersten Fraktionen, fügt zur Mutterlauge HFl, entfernt den Anschuß von Nadeln ($K_2Nb_2Fl_7$, das wahrscheinlich Si und Ta enthält; gef. 57.84% K_2SO_4, 43.08 Oxyd; nach dem Umkristallisieren aus HFl ebenso (ber. 57.05, 43.93)), behandelt die sauren Mutterlaugen nach HERMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **15**, (1877) 105) mit 20 T. W. und $1^1/_2$ T. NaOH (ber. auf den Trockenrückstand der auf K_2TaOFl_5 verarbeiteten Mutterlauge), läßt kristallisieren, löst das Na-Salz in 20 T. sd. W., fügt verd. H_2SO_4 zu, filtriert, wäscht, löst in HFl, setzt so viel K_2CO_3 zu, daß K_2NbOFl_5,H_2O sich bilden kann, bringt die Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mehrmals und wiederholt das Eindampfen jedesmal, bis HFl nicht mehr gerochen werden kann, glüht, nimmt mit W. auf, kocht die Lsg. einige Zeit, filtriert eine Spur Tantaloxyfluorid ab und verdampft die Lsg., bis K_2NbOFl_5, H_2O (nach dem Trocknen zwischen Fließpapier gef. 58.60% K_2SO_4, 44.56 Nb_2O_5 (ber.

57.81, 44.52)) in Blättern krist. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 179).

3. Man schm. die zur Entfernung von Fe mit verd. H_2SO_4 digerierten Metallsäuren bei gelinder Hitze mit 2 bis 3 T. KFl, digeriert die erkaltete Schmelze mit viel W., kocht unter Zusatz von etwas HFl und verfährt wie unter (1). Rammelsberg (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 343; *Pogg.* **144**, (1871) 64). Bei Ggw. von TiO_2 bleibt auch Kaliumtitanfluorid in der Mutterlauge. Marignac. Man mengt die gemischten Pentoxyde mit 3 T. KFl, feuchtet wie unter a) [S. 200] mit HFl an, schm., behandelt die Schmelze mit W. und HFl, filtriert von etwas SiO_2, konz., läßt K_2TaFl_7 auskrist., konz. wieder und fährt so fort, bis die Mutterlauge reich an HFl und KFl geworden ist. Dann scheidet sich K_2NbOFl_5,H_2O ab, das umkrist. wird. Pennington (a. a. O., 48). — 4. Man stellt wie unter b) [S. 203] eine Schmelze in Na_2CO_3 und $NaNO_3$ her, erwärmt sie mit W., wäscht das zurückbleibende Natriumtantalat mit w. $NaHCO_3$-Lsg., löst in H_2O_2 enthaltender H_2SO_4, fällt $Ta(OH)_5$ mit SO_2 und aus dem sämtliches Nb enthaltenden Filtrat nach dem Erkalten den Rest des Ta durch $1^1/_2$-stündiges Einleiten von CO_2 und kurzes Aufkochen [vgl. unter „Allgemeine Rkk." (S. 215)]. Die Vollständigkeit der Trennung hängt sehr von Schmelz- und Lsg.-Temp., Menge des Na_2CO_3 und W. usw. ab, liefert aber nach Einarbeitung gute Ergebnisse [Zahlen im Original], die bei Zusatz von NH_3 oder $NaHCO_3$ vielleicht immer zu erzielen sind. M. Landecker (*Unterss. über die quant. Best. der Erdsäuren, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1909**, 35); L. Weiss u. M. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 91). Mußte erst Ti durch H_2S entfernt werden [s. unter b) (S. 203/4)], so zersetzt man im Filtrat Na_2S durch H_2SO_4, fällt die Erdsäuren mit NH_3, schließt nochmals mit Na_2CO_3 und $NaNO_3$ auf, löst die Schmelze in W. und leitet CO_2 ein. [Man verfährt im einzelnen wohl wie oben.] Die Methode gibt eine schnelle quantitative Trennung. Landecker (a. a. O., 41); Weiss u. Landecker (a. a. O., 95). — 5. Man schm. das Gemenge mit NaOH, weicht mit W. auf, gießt die NaOH-Lsg. ab, l. die rückständigen Natriumsalze in h. W., fügt von der abgegossenen Lauge so viel hinzu, daß noch keine Trübung entsteht [S. 228] und leitet durch die Lsg. CO_2. Obgleich [vgl. dazu Niobate (S. 215)] aus alkal. Lsg. die Tantalsäure weit früher als die Niobsäure gefällt wird, so fallen hier beide Säuren zugleich als saure Salze vollständig nieder. Wird der Nd. noch feucht mit verd. NaOH gekocht, die Lsg. abgegossen, dann der Nd. mit sehr verdünnter Na_2CO_3-Lsg. wiederholt gekocht, bis das Filtrat mit verd. Schwefelsäure kaum noch opalisiert, so geht die Niobsäure vollständig in Lsg. (durch Kochen mit verd. H_2SO_4 abzuscheiden), Natriumtantalat bleibt ungelöst und ist durch Schmelzen mit $KHSO_4$ von NaOH zu trennen. Rose (*Pogg.* **113**, (1861) 301; *Handb. anal. Chem.*, 6. Aufl., *Leipzig* **1871**, II, 339). So ist keine vollständige Trennung zu erzielen. Blomstrand. Bei wiederholtem Schmelzen mit Alkalihydroxyd läßt sich Nb vom Ta trennen. W. B. Giles (*Chem. N.* **99**, 1; *C.-B.* **1909** I, 510). — 6. Eckeberg schm. geschlämmten Tantalit mit 2 T. KOH, l. in h. W. und fällt die Tantalsäure mit HCl, wobei aber nach Berzelius ein Teil gel. bleibt. Auch ist die mit Alkalien geglühte Tantalsäure immer alkalihaltig und läßt sich nur durch lang dauerndes Schmelzen mit $KHSO_4$, nicht durch Digestion mit starken Säuren, vom Alkali befreien. H. Rose (*Pogg.* **100**, (1857) 418). — 7. Man glüht Tantalit mit 5 T. K_2CO_3 und 2 T. Borax. Ist nicht empfehlenswert. Giles. — 8. Man kocht den bei 15° getrockneten Auswaschrückstand der $NaHSO_4$-Schmelze mit NaOH, Hermann (*J. prakt. Chem.* **68**, (1856) 65), zuerst mit konz., dann mit verd. Hermann (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 398). So ist eine Trennung nicht zu erzielen. Oesten (*Pogg.* **99**, (1856) 617; **100**, (1857) 340; **103**, (1858) 48); Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**). — 9. Schm. man mit $(NH_4)HSO_4$ und kocht mit W. aus, so geht ein Teil des Ta in Lsg. Landecker (a. a. O., 35); Weiss u. Landecker (a. a. O., 91). — 10. Obgleich einige Zeit gefällte Tantalsäure sich bedeutend schwerer in Oxalsäure löst als Niobsäure, so löst doch selbst stark verd. ($^1/_{80}$ n.) Oxalsäure noch nachweisbare Mengen Ta. Eine $2\,^0/_0$ige H_2O_2 enthaltende (und noch verdünntere) Essigsäure löst fast gleiche Mengen Tantal- und Niobsäure. Landecker; Weiss u. Landecker.

F. Ephraim u. H. Kroll.

———————

NIOB.

Für den Namen *Columbium* (Symbol Cb), der in Frankreich, England und in Amerika gebräuchlich ist, treten ein L. Smith (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 253) und Nicolardo (*Bull. soc. chim.* [4] 1, 669; *C.-B.* **1907**, II, 1152). Vgl. a. A. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 193).

NIOB UND SEINE VERBINDUNGEN IM ALLGEMEINEN.

A. *Verarbeitung der Verbindungen auf Niob.* — 1. Reduktion von K_2NbOFl_5 durch Na, H. Rose (*Pogg.* **104**, (1858) 310) gibt Nb_2O_2 [vgl. dieses]. Kaliumniobfluorid wird von Zn auch bei dessen Sdp. nicht reduziert. Der Zinkkönig enthält nur Spuren von Nb. Ein Gemenge von Zn und Na verhält sich etwa wie Na [s. Nb und H]. Eisenfeile wirkt auch bei Weißglut sehr unvollständig ein. Mg gibt bei Rotglut gewaltsame Explosion. Al [s. a. unter (3)] liefert eine Legierung. Leitet man einen elektrischen Strom mit Hilfe von zwei dicken Platindrähten durch ein geschm. Gemenge von Kaliumniobfluorid und NaFl, so wird das Pt zerfressen, ohne daß Nb erhalten wird. Marignac (*Compt. rend.* **66**, (1868) 180; *Arch. phys. nat.* [2] **31**, (1868) 96, 99). [Vgl. a. bei Nb und H, Nb_2O_2 und Nb_2O_4]. Reduktion von Nb_2O_5 durch C bei Ggw. von Na_2CO_3 gibt Niobnitridcarbid [s. unter Nb und C]. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **66**, (1868) 183). — 2. Man formt durch Terpentin ein Gemenge von 821 (1 Mol.) Nb_2O_5 mit 18 T. Zuckerkohle (5 At. C) zu kleinen Zylindern, erhitzt im Perrotschen Ofen, dann drei Minuten lang mit 600 Amp. und 50 Volt im elektrischen Kohleschiffchen und läßt erkalten unter möglichstem Ausschluß von Luft. Das Prod. enthält 2.3% bis 3.4% C als Carbid, Moissan (*Compt. rend.* **133**, (1901) 20). Vgl. a. A. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 189). — 3. Man reduziert Nb_2O_5 durch Al-Pulver. Goldschmidt u. Vautin (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, (1898) 543). Man mengt 15 g Nb_2O_5 mit 19.4 g „Mischmetall" [s. bei Ce] und entzündet das Gemenge mittels der Zündmasse. Weiss u. Aichel (*Ann.* **337**, (1904) 385). Verwendet man Ceritoxyde mit etwa 30% Ce und stellt durch Elektrolyse der wasserfreien Chloride ein Mischmetall mit der Verbrennungswärme 1715,3 cal. (auf 1 g, Mittel aus 4 Bestt.) dar, das zu sehr feinen Spähnen abgedreht wird, mengt 200 g des Mischmetalls mit einem kleinen Überschuß der ber. Menge Nb_2O_5 und brennt in einem Magnesiatiegel ab, so ist die Rk. in längstens 1 Sekunde beendigt, und das entstandene Oxyd glatt geschm. Nach dem Erkalten erhält man regelmäßig einen glatt geschm. Nb-König. Er enthält Spuren von Fe. Gef. 100.3% Nb. In die Schlacke gehen nur geringe Mengen Nb_2O_5. W. Muthmann, L. Weiss u. R. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 64). — 4. Nb_2O_5 wird mit Paraffin plastisch gemacht, die M. durch eine Düse zu Fäden von 0.5 mm Durchmesser gepreßt, diese U-förmig gebogen und durch 4- bis 5-stündiges Glühen in Kohlepulver bei heller Weißglut in Nb_2O_4 verwandelt. Die Fäden nehmen bläulichbraune Farbe an, werden stark gesintert und leiten, im Gegensatz zu Nb_2O_5, gut den elektrischen Strom. Nun bringt man den Körper in einen

evakuierbaren Behälter, pumpt die Luft aus und schaltet Wechselstrom [mit Gleichstrom verläuft die Reduktion außerordentlich langsam] ein. Unter Abscheidung von viel O resultiert nach 1/4 Std. ein glänzender Faden, wobei der Prozeß wie beim Ta verläuft. — 5. Man schm. aluminothermisch erhaltene Nb-Al-Legierung [s. bei Nb und Al] so lange in dem Flammenbogen des Vakuumofens [s. Ta, Darst.], bis Al vollständig verflüchtigt ist. Bei einem Strom von 185 Amp. und 40 Volt dauert das Verdampfen bei einem Klumpen von 20 g etwa 15 Stdn. Nach etwa 200-maligem Umschmelzen in der Luftleere rein von jeglichen Beimengungen. [Al ließ sich spektrographisch nicht nachweisen.] Von BOLTON (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 145). — 6. Über fernere Darst. von Glühkörpern aus Nb vgl. WOLFRAM-LAMPEN A.-G. (*D. R.-P.* 197352 (1907); 200300 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1505; II, 361); KUŽEL (*D. R.-P.* 194348 (1905); 194707 (1905); 200466 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1007, 1008; II, 555).

7. Über Darst. von *kolloidem* Nb vgl. das Verf. von KUŽEL (*D. R.-P.* 197379 (1905)) für Platin. — Über Peptisation und Pektisation von koaguliertem kolloidem Nb vgl. KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276).

B. *Atomgewicht und Wertigkeit des Niobs.* a) *Atomgewicht.* — Wert für 1912: 93.5 (O = 16). INTERNATIONALE AT.-GEW. KOMMISSION. — H. ROSE fand in $NbCl_5$ 63.25% bis 58.02% Cl und erhielt 49.00% bis 55.69% Nb_2O_5. Da sein $NbCl_5$ aller Wahrscheinlichkeit nach [s. besonders BLOMSTRAND] tantalhaltig war, wird der höchste Chlorgehalt der Wahrheit am nächsten kommen; daraus folgt dann Nb = 103. Weit besser stimmen seine späteren Analysen des $NbOCl_3$, die im Mittel von 10 Bestt. 48.21% Cl (zwischen 47.74 und 49.19) und 61.83% Nb_2O_5 (zwischen 60.55 und 62.72) ergaben, woraus Nb = 98.3 folgt. — BLOMSTRAND fand bei drei Analysen des $NbCl_5$ im Mittel 64.712% Cl, bei elf Analysen derselben Verb. im Mittel 49.794% Nb_2O_5. Aus dem gef. Cl folgt Nb = 96.67, aus Nb_2O_5: Nb = 96.16. Aus Analysen des Natriumniobats schließt BLOMSTRAND auf 95. — Sehr viele Analysen des mehrfach umkrist. K_2NbOFl_5,H_2O führten MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 16,28) zum At.-Gew. 94, welcher Wert sich auch bis 1908 auf der Internationalen At.-Gew.-Tabelle hielt. [Vgl. a. RICHARDS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **20**, (1880) 543; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 342)]. Eine Reihe von Beststt. welche unter der Leitung von E. SMITH gemacht worden sind (Verhältnis von $NbCl_5 : Nb_2O_5$), ergeben, daß dieser Wert aller Wahrscheinlichkeit nach zu hoch ist und auf 93.5 reduziert werden muß. Bei den Analysen des $NbCl_5$ wurden gefunden

									Mittel
% Nb_2O_5	49.305	49.292	49.296	49.297	49.301	49.309	49.324	49.323	49.307
At.-Gew.	93.49	93.42	93.44	93.44	93.47	93.51	93.58	93.58	93.5.

CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1645).

b) *Wertigkeit.* — Der Wertigkeit nach reiht sich Niob (wie Ta) in die 5. Gruppe des periodischen Systems von MENDELEJEFF ein. Nb und Ta sind in ihren Oxyden [vgl. niedere Nioboxyde (S. 220)] und Halogeniden in ihrer Fünfwertigkeit wohl am beständigsten und kommen so in der Natur am häufigsten vor. Sie stehen in naher Beziehung zu Vanadin und Phosphor. Die Perniobsäure ist beständiger als die Perstickstoff- und Pervanadinsäure. Andererseits zeigen ihre Verbb. große Ähnlichkeit mit denen des Mo und W. So erhält man z. B. bei der Einw. von Zn auf die sauren Lsgg. blaue Färbungen wie beim Mo und W. Die große Anzahl der Verbb., die Unlöslichkeit der Anhydride und ihr kolloider Zustand nähert das Nb dem Mo, das Ta dagegen dem Wolfram. Vgl. MENDELEJEFF (*Grundlagen* **1906**, 692). Über die Beziehungen zum periodischen System s. a. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 169).

C. *Eigenschaften des Niobs.* a) *Physikalische Eigenschaften.* — Die physikalischen Eigenschaften des von WEISS u. AICHEL erhaltenen Materials stimmen nicht mit denen des reinen Metalls überein; es kann kein reines Nb gewesen sein, sondern eine Verb. von Nb mit Nb_2O_5. Das von MOISSAN erhaltene Prod. enthält Niobkarbid. VON BOLTON. [Vgl. unten Härte und Dehnbarkeit]. — Struktur und Farbe: Metallkönig, MOISSAN, der keinerlei Anzeichen einer Kristallisation zeigt. WEISS u. AICHEL; MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (a. a. O., 69). Besteht nach etwa 200 maligem Umschmelzen in der Luftleere bis zur völligen Reinheit aus einer großen

Anzahl von anscheinend rhombischen Kristallen von oft 2 bis 4 mm Länge und 1 bis 1.5 mm Durchmesser. VON BOLTON. Weiß, etwas ins Gelbe spielend. Zeigt keinerlei Anlauffarben. Der Glanz ist außerordentlich haltbar und verändert sich selbst bei tagelangem Kochen mit Königswasser nicht. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. — Spez. Gew.: $D._{15}^{15}$ 8.4000, $D._{19\cdot8}$ 8.431 (beide bezogen auf die Luftleere), MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (a. a. O., 72); 12.7 (Mittel), des zu sehr feinem Blech gewalzten: 12.75. VON BOLTON. Ältere (wohl zu niedrige Werte): $D._{15}^{15}$ 7.06, ROSCOE; D. 7.37. MARIGNAC. At.-Vol. 11.14; wodurch die Kurve der At.-Volumina stetiger als früher wird. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. — Härte und Dehnbarkeit: Von großer Härte, MOISSAN; wird auch vom härtesten Stahl nicht angegriffen. WEISS u. AICHEL. Härte 6.5; ziemlich spröde, etwa wie Gußeisen. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. weniger hart als weicher Stahl, ritzt weder Glas noch Quarz. Nicht sehr spröde, läßt sich, wenn auch schwieriger als Ta, zu sehr feinem Blech bis 0.05 mm Stärke auswalzen. Das Blech läßt sich hin und her biegen, ohne zu brechen, und mit der Schere zu dünnen Streifen schneiden. Zu Draht läßt es sich nicht ziehen. Das Verhalten in streckenden Instrumenten spricht dafür, daß die Prodd., die früher für reines Nb gehalten wurden, entweder Lsgg. mit Al oder mit seinem eigenen Oxyd oder mit H waren. — Zwei Klumpen lassen sich bei Rotglut durch Hämmern ineinander schweißen, ohne daß die Härte dabei wesentlich erhöht wird. VON BOLTON.

Optische Eigenschaften: Brechungsindex 1.80, Absorptionskoeffizient 2.11, Reflexionsvermögen 41.3%, (gelbes Licht, $\lambda = 579$ μμ). H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098).

Spektrum: Nb_2O_5 liefert ein sehr linienreiches Bogenspektrum. Wellenlängen mit der Intensität über 6 [die Zahl der Intensität in Klammern ( ); die andern und alle von $\lambda = 4600$ ab (s. nachher) im Original]: 2618.5 (8), 2766.5 (10), 2824.5 (8), 2868.6 (8), 2883.2 (8), 2927.9 (10), 2951.0 (8), 2961.3 (10), 2990.4 (8), 2994.8 (7), 3010.9 (10), 3032.9 (7), 3036.2 (10), 3039.8 (10), 3063.5 (10), 3077.0 (7), 3094.3 (10), 3108.7 (8), 3130.9 (8), 3163.5 (8), 3225.6 (8), 3247.7 (10), 3274.1 (10), 3358.5 (8), 3367.1 (7), 3498.7 (8), 3537.6 (7). 3554.8 (9), 3563.7 (10), 3576.0 (8), 3580.4 (10), 3664.8 (8), 3698.0 (8), 3713.2 (8), 3726.4 (8), 3740.0 (8), 3759.7 (10), 3781.2 (8), 3787.3 (8). 3791.4 (8), 3798.3 (8), 3810.6 (8), 3825.0 (8), 3894.2 (9), 3914.9 (8), 3937.7 (8), 3966.4 (8), 4022.9 (10), 4032.7 (10), 4059.1 (10), 4079.9 (10), 4101.1 (10), 4124.0 (10), 4130.1 (8), 4137.3 (10), 4139.9 (10), 4152.8 (10), 4163.8 (8), 4164.9 (8), 4168.3 (10), 4191.1 (10), 4192.2 (8), 4218.1 (8), 4229.3 (8), 4262.2 (8), 4275.3 (10), 4299.8 (10), 4301.3 (10), 4311.5 (8), 4321.6 (8), 4336.6 (8), 4349.2 (8). 4351.8 (10), 4368.6 (7), 4378.2 (8), 4410.5 (7), 4437.5 (9), 4447.5 (8), 4503.3 (7), 4523.6 (10), 4540.0 (7), 4547.0 (8), 4564.7 (10), 4573.3 (8), 4579.6 (8), 4581.8 (8), 4587.2 (8). J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1672). Nb_2O_5 gibt (wenn die Ti-Linien und einige Ca-Linien eliminiert werden) im langwelligen Teile des zwischen Kohlenelektroden erzeugten elektrischen Flammenbogens ein linienreiches Spektrum, dem ein Bandenspektrum (Verbindungsspektrum der Niobsäure?) beigemengt ist. Wellenlängen im Bogenspektrum mit der Intensität über 5 [die Zahl der Intensität in ( ); die sehr zahlreichen Wellenlängen mit kleinerer Intensität siehe im Original]: 4649.16 (8), 4667.50 (10). 4675.58 (6), 5079.15 (8), 5095.46 (8), 5271.69 (7), 5437.50 (6), 5664.96 (8), 5665.78 (8), 5671.29 (10), 5672.13 (6), 5787.74 (7), 5819.69 (6), 5835.11 (7), 5838.86 (8), 5866.61 (7), 5900.77 (10), 5983.47 (7), 5998.14 (7), verbreitert, 6430.70 (6), 6544.87 (6), 6661.12 (10), 6677.57 (8), 6723.89 (6). Das Bandenspektrum ist aus sehr zahlreichen, nicht besonders starken, mäßig scharfen Linien zusammengesetzt. Die deutlichen Banden, die alle nach Rot abschattiert verlaufen, haben ihre Köpfe bei $\lambda = 6499$, 6591 und 6737. [Kanten des Bandenspektrums von $\lambda = 6737$ bis 6795 im Original]. Bei kleiner Dispersion erscheinen die Banden als kontinuierliches Spektrum, das dem Linienspektrum als schwach leuchtender Untergrund dient. Das Funkenspektrum ist sehr lichtarm. Im roten bis grünen Spektralbezirk wurde (bei Verwendung von Nb_2O_5 auf Kohlenelektrodon im kräftigen Flaschenfunken eines Ruhmkorff'schen Induktoriums) nur $\lambda = 5900.77$ als sehr schwache [vgl. dagegen oben] Linie gef. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, (1910) 559).

Das Funkenspektrum des festen $NbCl_5$ zeigt nach THALÉN mehrere glänzende Linien. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, No. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1685). Unterss. im ultravioletten Teil: EXNER u. HASCHEK (*Wellenlängentabellen, Leipzig* **1904**). Die Linien des Niobspektrums, die sich auch im Titanspektrum zeigen, sind nicht durch die Ggw. von Ti oder irgend eines anderen Elementes veranlaßt, es handelt sich vielmehr um übereinstimmende Linien. BARR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1668).

Thermische Eigenschaften: Spez. Wärme 0.0617 (Mittelwert aus 0.0609, 0.0630, 0.0612; auch gef. 0.0520); Atomwärme ber. 5.8. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Spez. Wärme 0.071 (Mittel). VON BOLTON. Schmp. oberhalb 1800°, MOISSAN, etwa 1950° in der Leere; gibt auf 1 qmm Oberfläche ein Licht von 2.7 H. K. Für elektrische Sparlampen läßt sich darum Nb nicht verwenden. VON BOLTON. — Radioaktivität: LEVIN u. RUER (*Physikal. Z.* **10**, 576; *C.-B.* **1909** II, 1033). — Magnetisches: Paramagnetisch. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1044, 1062). Atomare magnetische Suszeptibilität von 1 g-At. in 1 l: $k \times 10^6 = +0.49$. Magnetisierungszahl: $k \times 10^6 = +5.9$. MEYER (*Wied. Ann.* **68**, 324; *C.-B.* **1899** II, 163). Spezifische magnetische Suszeptibilität bei Zimmertemp. (Nb als König) + 1.41 bis + 1.29, zwischen 0° und 400° unverändert. HONDA.

Elektrisches Verhalten: Spez. Widerstand 0.187. VON BOLTON. Kann passiviert und aktiviert werden. Die Aktivierung geht in KOH innerhalb 10 Std. von — 0.96 auf + 0.77 Volt. Die Differenz des aktiven und passiven Wertes ist erheblich, die Kette $Nb/H_2CrO_4/KOH/Nb$ zeigt beim Stromschluß eine Spannung von 2.4 Volt. Das Metall bekleidet sich bei längerer Behandlung mit einem bläulichen Anflug (Oxydhaut?). MUTHMANN u. FRAUENBERGER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1904**, 201; *C.-B.* **1904** II, 973). Bei 120 Volt geht Wechselstrom durch $^n/_{10}$. H_2SO_4 nicht hindurch wenn beide Elektroden aus Nb, dagegen wohl, und zwar nur die eine Phase, wenn Nb die negative Elektrode ist. Dieses kann zur Herstellung eines Elektrolyt-Transformators benutzt werden. SIEMENS u. HALSKE (*D. R.-P.* 150833 (1902)), wobei über 60 Volt die Nb-Elektrode mit bläulich glühenden, im Dunkeln besonders schönen Gasbläschen bedeckt wird. VON BOLTON. Über Ventilwirkung vgl. a. SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] **23**, 226; **25**, 775; *C.-B.* **1907** II, 504; **1908** I, 1598). Elektrische Zerstäubung viel beträchtlicher als beim Tantal. VON BOLTON.

b) *Chemisches Verhalten.* — Die von MOISSAN angegebenen Rkk. sind nach VON BOLTON mit einem durch Niobkarbid verunreinigten Prod. erhalten worden, ebenso wie die von MUTHMANN und Mitarbeitern herrührenden sich auf ein mit Nb_2O_5 verunreinigtes Metall beziehen sollen.

1. *Gegen Wasserstoff.* — Läßt man auf fein gepulvertes Nb, das im Verbrennungsofen erhitzt wird, H streichen, so findet verhältnismäßig schwache Rk. statt. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. [Vgl. auch unter Nb und H (S. 217).]

2. *An der Luft und gegen Sauerstoff.* — Läuft beim Liegen an der Luft nicht an. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Bei allmählichem Erhitzen zur Rotglut wird ein Nb-Klumpen zuerst gelb, dann blau und überzieht sich schließlich mit einer bräunlich-bläulichen Haut. VON BOLTON. — Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft zu Nb_2O_5, WEISS u. AICHEL (*Ann.* **337**, (1904) 385); bei Weißglut, ohne stark zu verbrennen. Eine sich bildende bräunliche Haut verhindert das Eindringen von Sauerstoff [s. dagegen MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH]. VON BOLTON. — Das Pulver entzündet sich im O-Strome bei 400°, MOISSAN, wird schon bei mäßiger Rotglut unter intensivem Aufglühen zu einem schwach gelb gefärbten lockeren Pulver. Die Aufnahme des O ist wesentlich mehr von der Feinheit des Niobpulvers als von der Höhe der Temp. abhängig. Sie erfolgt in kürzerer Zeit als bei V, da Nb_2O_5 unschmelzbar ist. Nach mehreren Wochen gef. Nb : O = 2 : 4.70 bezw. 2 : 4.78, bei etwas höherer Temp. 2 : 4.93 bezw. 2 : 4.97. Das

Verbrennungsprod. enthielt keine Spur N, sodaß die an 2:5 fehlenden Beträge wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Durch einfaches Glühen des Niobpulvers im Porzellantiegel konnten auf 2 At. nur 3.9 At. O gebunden werden. Verbrennungswärme auf 1 g-Aeq. 44133 Kal. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (a. a. O., 80,83). Verbrennt in fein verteiltem Zustande auch nach stundenlangem Erhitzen nicht vollkommen. VON BOLTON. — Heißer Wasserdampf wirkt nicht ein. MOISSAN. Das feine Pulver zers. in glühendem Zustande das W., ähnlich dem Ta, unter heftiger Entw. von H, der zu brennen anfängt. VON BOLTON.

3. *Gegen Stickstoff und seine Verbindungen.* — Beim Erhitzen an der Luft nimmt Nb außer O auch N auf. WEISS u. AICHEL. Reiner N wirkt bei 500° bis 600° nicht merklich ein, bei 1200° überzieht er fein gepulvertes Nb mit einer gelben Schicht. MOISSAN. Bei starker Rotglut bildet sich ein samtschwarzes Pulver. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. [Vgl. auch unter Nb und N.] — Fein gepulvertes Nb dissoziiert NH_3 bei Rotglut ohne Änderung des Gewichts. MOISSAN. Nb-Spähne werden beim Glühen in NH_3-Gas matt graubraun. KOH entwickelt aus dem Prod. NH_3. VON BOLTON. N_2O und NO_2 erzeugen bei Rotglut lebhafte Verbrennung unter Zurücklassen eines grauen stickstofffreien Pulvers. MOISSAN.

4. *Gegen Schwefel, Selen und ihre Verbindungen.* — S greift bei 600° wenig an, Se nicht. H_2S wirkt nicht ein. MOISSAN. S und Se verbinden sich mit Nb beim Erhitzen unter starkem Aufglühen. [Näheres bei Niobselenid.] VON BOLTON. — SO_2 wird bei 600° unter Erglühen reduziert. MOISSAN.

5. *Gegen Halogene und ihre Verbindungen.* — Beim Erwärmen in Fl wird Nb weißglühend unter Entw. von Dämpfen eines flüchtigen Fluorids. MOISSAN. — Wird von Cl bei 205° (bei Rotglut, VON BOLTON) unter Wärmeentwicklung angegriffen unter B. von $NbCl_5$. MOISSAN; VON BOLTON. — Br wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht sichtbar, bei mäßigem Erhitzen unter B. von $NbBr_5$. W. M. BARR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1671). — J wirkt nicht ein. — HCl-Gas gibt unter Rotglut ohne Erglühen ein weißgelbliches Sublimat. — Jodsäure wird bei Rotglut reduziert. MOISSAN.

6. *Gegen Phosphor, Kohlenstoff und ihre Verbindungen.* — Bei 500° bis 600° ist P ohne merklich Einw. P_2O_5 wird bei Dunkelrotglut unter reichlicher Entw. von P-Dämpfen reduziert. Geschm. Nb absorbiert langsam C, ohne daß man ein Gußstück mit überschüssigem Graphit erhält. CO_2 wird bei Rotglut reichlich zu CO reduziert. MOISSAN.

7. *Gegen Säuren.* — HFl wirkt langsam ein, MOISSAN; schneller bei Wasserbad-Temp., WEISS u. AICHEL; wirkt träge beim Erwärmen, schnell bei Berührung mit Platin. VON BOLTON. Die Lsg. gibt mit KOH und NH_3 einen voluminösen Nd., l. in Mineralsäure und in überschüssigem KOH. WEISS u. AICHEL. HCl, HNO_3 und Königswasser greifen selbst beim Kochen nicht an, MOISSAN, WEISS u. AICHEL, VON BOLTON; dagegen ein Gemisch von HFl und HNO_3. MOISSAN. Kalte H_2SO_4 ist auch konz. ohne Einw., warme löst langsam, MOISSAN, WEISS u. AICHEL; nur dann, wenn Nb mit andern Metallen legiert ist, sonst selbst beim Kochen nicht. VON BOLTON.

8. *Gegen Alkaliverbindungen.* — Wss. Alkalihydroxyd-Lsgg. greifen nicht an, wohl aber schm. KOH und KNO_3, VON BOLTON; ebenso K_2CO_3, WEISS u. AICHEL; unter B. von Kaliumniobat. Schm. Alkalisulfat wird reduziert unter B. von Sulfid und kleinen bläulichen in W. unl. Kristallen. MOISSAN.

9. *Gegen Metalle und ihre Verbindungen.* — K, Na, Mg können, ohne eine Verb. einzugehen, über Nb destilliert werden. Bei 500° bis 600° findet

keine merkliche Einw. auf As, Sb, Te statt. Al liefert die Legierung $NbAl_3$. Fe legiert sich bei seinem Schmp. in kleiner Menge. MOISSAN. Mit Fe verbindet sich Nb in allen Verhältnissen. Ein Amalgam läßt sich nicht darstellen. VON BOLTON. — Schmelzen mit Cr_2O_3 im elektrischen Ofen liefert eine spröde Legierung von Nb und Cr. As_2O_5 wird bei Rotglut reduziert. PbO und PbO_2 wirken auf gepulvertes Nb beim Erwärmen heftig. Mit HgCl und $HgCl_2$ entsteht bei Rotglut ein Niobchlorid unter Freiwerden von Quecksilber. MOISSAN.

D. *Allgemeine Reaktionen der Niobverbindungen, Nachweis, Bestimmung und Trennung.* — S. a. unter Nb_2O_5. — a) *Allgemeine Reaktionen und Nachweis.* — Phosphorsalz löst Niobsäure in großer Menge in der äußeren Flamme zu einem farblosen Glase. Bei noch größerem Zusatz von Nb_2O_5 wird das Glas in der inneren Flamme violett und bei sehr starkem Zusatz rein blau. In der äußeren Flamme läßt es sich leicht wieder farblos blasen. So verhält sich nur die aus $NbOCl_3$ durch W. dargestellte Säure. Die durch Schmelzen mit $KHSO_4$ erhaltene gibt in der inneren Flamme ein intensiv braunes Glas, besonders bei viel Säure und langem Blasen. Durch längeres Behandeln in der äußeren Flamme wird es farblos. H. ROSE. Man erhält mit fast derselben Säure bei verschiedenen Verss. eine tiefblaue, eine blaue oder eine fast rein schwarze Perle. BLOMSTRAND. Vgl. a. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 380). — Von Borax wird Niobsäure zu einem klaren Glase aufgelöst, nur bei größerem Zusatz kann das Glas vor dem Lötrohr unklar geflattert werden, läßt sich aber wieder klar blasen. Erst bei so großem Zusatz, daß das Glas nach dem Erhitzen in der äußeren Flamme beim Erkalten von selbst unklar wird, wird es in der inneren Flamme undurchsichtig violett oder vielmehr bläulichgrau. H. ROSE. Die Boraxperle ist in der Oxydations- und in der Reduktionsflamme farblos. LANDECKER (*Dissert.*, 50); WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 103).

Versetzt man Niobat-Lsg. mit HFl und neutralisiert mit K_2CO_3, so bilden sich mkr. Tafeln (beste Erkennungs- und Unterscheidungsmethode von Ta). M. LANDECKER (*Unterss. über die quant. Best. der Erdsäuren, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1909**, 46); L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 100). Die Tafeln von K_2NbOFl_5,H_2O sind neben dem prismatischen K_2TaFl_7 schon mit bloßem Auge zu erkennen; u. Mk. läßt sich sonach die geringste Menge Nb neben Ta nachweisen. W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 61). — Fügt man überschüssiges KSCN zur Lsg. irgend einer Nb-Verb. und setzt dann etwas Zn und darauf starke HCl zu, so wird die Lsg. sofort hellgoldbraun, bei viel Nb fast rot. Bei sehr kleinen Mengen Nb verwendbar. Unterschied von Ti und Ta, die keine Färbung geben. Die Färbung hält sich mehr als 24 Stunden in der sauren Lsg; lebhafte und fortgesetzte Entw. von H verändert sie nicht. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 51). — Zum mikrochemischen Nachweis erhitzt man eine Probe der Substanz in einer Sodaperle 30 bis 40 Minuten im heißesten Teil der Bunsenflamme, löst auf einem Objektträger in einigen Tropfen W. und läßt verdunsten; größere Mengen von Nb geben sich durch B. hexagonaler Prismen von Natriumniobat zu erkennen. Zersetzt man die trockene M. mit HCl, so bleibt Nb_2O_5 als krümelige M. fest am Glase haftend zurück. Oder man kocht 0.02 g des feinen Mineralpulvers mit 0.8 ccm konz. H_2SO_4, gießt vom Ungelösten ab, verdünnt auf 2 bis 3 ccm und setzt etwas Zinkstaub zu; bei Ggw. von Nb (und Ta) wird die Fl. nach wenigen Minuten lebhaft saphirblau, dann allmählich olivengrün, violett oder tintenfarbig. HAUSHOFER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1889**, 3; *C.-B.* **1889** II, 62; *J. B.* **1889**, 2415). Vgl. a. HAUSHOFER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **13**, 436; *Ber.* **17**, *Ref.* 182; *J. B.* **1884**, 1551). — Eine Niobsäure enthaltende, mit viel überschüssiger Phosphor- oder Oxalsäure versetzte Lsg. färbt sich bei wenige Minuten dauerndem Reduzieren mit Zinkstaub je nach der Konz. schwarz, braun oder gelb. GILES (*Chem. N.* **96**, 1; *C.-B.* **1907** II, 1056). [Über sonstige Reduktionen siehe

weiter unten und S. 219]. — Kaliumperniobfluorid wird bei Ggw. kleiner Mengen H_2O_2 durch H_2SO_4 gelb gefärbt, auch konz. Lsgg. des Perniobats werden durch konz. H_2SO_4 gelb gefärbt; mit Hilfe dieser Rk. kann man in Tantalpräparaten Beimengungen von 0.1% Nb nachweisen. MELIKOFF u. JELTSCHANINOFF (*J. russ. phys. Ges.* **37**, 99; *C.-B.* **1905** I, 1276).

Die Lsg. von frisch gefälltem $Nb(OH)_5$ in HCl wird durch Zn und HCl schmutzigblau, dann farblos; in der reduzierten Lsg. erzeugen $K_4Fe(CN)_6$, KSCN und Ammoniummolybdat keine gefärbten Ndd. NH_3 und $(NH_4)_2S$ fällen in der Kälte quantitativ die Niobsäure; ein Überschuß ist unschädlich; Na_2CO_3 fällt teilweise; der Nd. ist l. im Überschuß bei ganz schwachem Erwärmen. H_2S fällt in der Kälte fast quantitativ (namentlich aus schwefelsaurer Lsg.) Niobsäure; NaOCl quantitativ (auch aus oxalsaurer Lsg.); SO_2 beim Kochen quantitativ. $K_4Fe(CN)_6$ gibt einen graugrünen Nd. (Unterschied von Ta); $K_3Fe(CN)_6$, KSCN und Ammoniummolybdat fällen farblos. Galläpfeltinktur erzeugt keine hellbraune Fällung [vgl. unten], die Lsg. von Gerbsäure in W. oder Glycerin weder Fällung noch Färbung. LANDECKER (a. a. O., 49); WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102).

Aus den Lsgg. der Alkaliniobate [die Angaben von ROSE beziehen sich wohl auf wechselnde Gemenge mit Tantalaten] fällt HNO_3, selbst wenn sie sehr verd. sind, schon in der Kälte einen Nd. Er ist auch nach dem Kochen mit HNO_3 unl. in W. und löst sich nur teilweise, wenn er nach dem Abgießen der HNO_3 mit HCl gekocht und dann mit W. behandelt wird. H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 480; **113**, (1861) 292). HNO_3 verhält sich wie HCl, doch entsteht leichter eine Fällung. LANDECKER (a. a. O., 49); WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102). — H_2S fällt den wss. Auszug der Na_2CO_3-$NaNO_3$-Schmelze nicht (die Lsg. wird durch Polysulfid gelb), wohl aber aus schwefelsaurer Lsg. Niobsäure im Gemenge mit S. — Wss. SO_2 fällt die stark H_2SO_4-saure Lsg. quantitativ. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 79, 89, 72). [Näheres s. S. 204]. Der Nd. reißt bei Ggw. von Ti dieses mit nieder. Ggw. von H_3PO_4 verzögert die Fällung und reichert den Nd. an Ti an. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 89). — H_2SO_4 fällt aus wss. Lsgg. schon in der Kälte, schneller jedoch beim Erhitzen Niobsäure gänzlich, H. ROSE; nie vollständig [s. a. oben]. WEISS u. LANDECKER. Aus den Doppelsalzen des $NbOFl_3$ mit Alkalifluoriden kann Nb_2O_5 erst durch Erhitzen und Abdampfen mit H_2SO_4 abgeschieden werden [siehe bei Darst. (S. 223 u. 224)]. ROSE. — [Verhalten von HFl siehe oben (S. 213) und bei Niobsäure.] — HCl fällt verdünntere Lsgg. auch beim Erwärmen nicht; erzeugt in konz. Opaleszenz (schwieriger als bei Ta). WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 142). Sie fällt aus verd. und konz. Lsgg. Niobsäure vollständig als dicken voluminösen Nd., bei kürzerem Kochen nicht l. in HCl. Bei sehr langem Kochen einer konz. Alkaliniobat-Lsg. mit einem Überschuß von HCl löst sich ein wenig Nb_2O_5, bei nachherigem Zusatz von W. viel. Wird der Rückstand wieder mit HCl gekocht und dann mit W. versetzt, so geht er vollständig in Lsg. ROSE. Bei Zusatz von viel W. und nachherigem Kochen scheidet sich Nb_2O_5 wieder vollständig ab, WÖHLER, und ist jetzt nur wl. beim Kochen mit HCl und Zusatz von W. In der HCl-haltigen Lsg. erzeugt NH_3, noch bevor die Säure gesättigt ist, einen Nd.; beim Übersättigen fällt fast sämtliche Niobsäure aus, läßt sich aber, wenn man noch feucht mit HCl kocht und dann mit W. versetzt, leicht wieder in Lsg. bringen. NaOH oder Na_2CO_3 bringen Ndd. hervor, die nach dem Abgießen der Fl. in h. W. fast vollständig l. sind. H. ROSE. Aus der HCl-Lsg. fällt H_2SO_4 die Niobsäure nicht quantitativ. LANDECKER (a. a. O., 49); WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102). — Perchlorsäure fällt beim Kochen quantitativ gut filtrierbare Flocken. — H_3PO_4 (fällt nur die konz. Lsg., ROSE), H_3PO_3 und H_3PO_2 fällen auch in großem Überschuß nicht; die anscheinend ein komplexes Salz enthaltende Lsg.

trübt sich auch beim Erhitzen mit Mineralsäure nicht, etwas mit Essigsäure; NH_3 fällt nicht. WEISS u. LANDECKER. — Bei sehr langem Durchleiten von CO_2 durch die Lsg. entstehen voluminöse Ndd.; der aus dem K-Salz gebildete löst sich beim Auswaschen, der aus dem Na-Salz ist unl. ROSE. Natriumniobat-Lsg. wird zum Teil zers. Der wss. Auszug der ll. Schmelze von Nb_2O_5 mit Na_2CO_3 und $NaNO_3$ bleibt selbst bei stundenlangem Einleiten von CO_2 klar (Unterschied von Ta). WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102, 92). — Verd. HCN und wss. KCN erzeugen starke Ndd. ROSE. $K_4Fe(CN)_6$ fällt nur bei Zusatz von (auch nur wenig) HCl einen tief dunkelbraunen Nd. Weinsäure statt HCl bringt keinen Nd. hervor, bildet aber bald Berlinerblau. $K_3Fe(CN)_6$ bewirkt erst nach längerer Zeit eine geringe weißliche Trübung, bei Zusatz von HCl bildet es einen dicken gelben Nd., dunkler als der, welcher in Alkalitantalaten hervorgebracht wird. ROSE. [S. dagegen oben.] — Essigsäure fällt beim Kochen quantitativ. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102). Oxalsäure fällt nicht, ROSE; gibt in der Kälte einen Nd. von Niobsäure, l. in der Wärme; NH_3 fällt die Lsg. quantitativ. WEISS u. LANDECKER. KHC_2O_4 erzeugt nach langem Stehen einen geringen Nd. [s. bei Kaliumnioboxalat]. Weinsäure fällt nicht, ROSE; verhält sich wie Oxalsäure; die Lsg. wird durch NH_3, $(NH_4)_2S$ und Mineralsäuren nicht gefällt. WEISS u. LANDECKER. Traubensäure und Citronensäure sind ohne fällende Wrkg. — Tannin, Gallussäure oder Galläpfeltinktur [vgl. a. unten] erzeugen in den durch HCl oder H_2SO_4 angesäuerten Lsgg. einen dunkelorangeroten Nd. ROSE. Galläpfeltinktur färbt Niobat-Lsgg. rot, MARIGNAC; ruft keine Färbung hervor. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH [s. a. oben]. War Nb_2O_5 durch HCl oder H_2SO_4 völlig gefällt, so nimmt sie durch jene Reagentien eine dunkelorangerote Farbe an. War sie in HCl gelöst, so entsteht der orangerote Nd. auch bei sehr großem Überschuß von HCl. Weinsäure verhindert diese Fällung, ebenso Oxalsäure, KHC_2O_4, Trauben- oder Citronensäure. ROSE. — Die Lsgg. der Alkaliniobate oder des Oxychlorids, die mit HCl oder verd. H_2SO_4 versetzt sind, färben Curcumapapier braun oder rotbraun, erst nach völligem Trocknen erkennbar. ROSE. — Ammoniumsalze fällen. [Näheres und Literatur wie bei Ta.] WEISS u. LANDECKER. $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4Cl [vgl. a. oben] im Überschuß erzeugen einen dicken voluminösen Nd., der sich beim Auswaschen mit W. teilweise löst. Natriumniobat-Lsg. wird durch Na_2SO_4 oder $NaNO_3$ stark, durch K_2SO_4 oder KNO_3 schwach und erst nach längerer Zeit, durch KCl und NaCl sogleich gefällt. — Wss. As_2O_3 und As_2O_5 wirken nicht. ROSE. — H_2SiFl_6 fällt nicht. WEISS u. LANDECKER. Die meisten Metallsalze fällen. Baryum-Strontium- und Calciumsalz geben weiße Ndd., unl. in W. und in Ammoniumsalz-Lsgg. $MgSO_4$ erzeugt einen weißen sich leicht absetzenden Nd. $ZnCl_2$ und $Cd(NO_3)_2$ fällen Kaliumniobat-Lsg. weiß. Durch $FeCl_3$ entsteht eine trübe Fl., die, auch nach dem Klären durch jahrelanges Stehen, trübe durchs Filter geht. Nickel- und Kobaltnitrat fällen Metallniobate. Mit $CuSO_4$-Lsg. entsteht ein hellgrüner Nd. $AgNO_3$ fällt weiß mit einem Stich ins Gelbliche. Der Nd. wird schon neben konz. H_2SO_4 braun, bei 100° schwarz. $HgNO_3$ im Überschuß erzeugt einen gelben Nd., der gelbgrün wird, beim Auswaschen blaugrün, bei 100° rot. $Hg(NO_3)_2$ bringt einen weißen Nd. hervor. $HgCl_2$ bildet nach einiger Zeit eine milchweiße Gallerte. ROSE. Zirkoniumchlorid und Thoriumsulfat fällen die Metallniobate. LARSSON (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 159).

Eine Lsg. von K_2NbOFl_5 (10 g in 500 ccm W.) erhält durch Zn und HCl [s. a. S. 219] eine [erst blaue, dann grünlichbraune, PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* 18, (1896) 52)] grünbraune Farbe, die in eine tief braune übergeht. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1247. [Vgl. a. S. 222 unter d)]. H_2O_2 färbt nicht, HALL, PENNINGTON, gibt eine schwache Färbung. CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* 30, (1908) 1639). NaOH gibt einen Nd., der l. im kleinen Überschuß von NaOH ist, durch größeren Überschuß sich wieder abscheidet (Natriumniobat). HALL. KOH verhält sich ebenso. [Unterschied von Ti.] Der wieder abgeschiedene Nd. ist l. in h. W. [Unterschied von Ti.] ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am.*

Phil. Soc. **44**, (1905) 191). $NaHSO_3$ fällt weiß. PENNINGTON. Na_2SO_3 gibt in neutraler Lsg. vollkommene Fällung, H_2SO_4 einen schwachen Nd. nach längerem Stehen, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$ keine Veränderung. HALL. KJ fällt unter Freiwerden von J einen körnigen Nd. PENNINGTON. KJO_3 (gleiches Vol. h. gesättigter Lsgg.) liefert keinen Nd., erst nach längerem Kochen teilweise Fällung. HALL. Ein Nd. entsteht nur in saurer Lsg. (wie bei Ti, das in neutraler Lsg. ebenfalls keinen Nd. gibt). HALL u. SMITH (a. a. O., 212). Na_2HPO_4 fällt nicht (Unterschied von Ti). PENNINGTON; HALL; HALL u. SMITH. Bei Ggw. von wenig Ti erzeugt selbst längeres Kochen keinen Nd.; wird die Menge des Ti etwas größer, so gehen Nb und Ti völlig in den Nd. HALL u. SMITH. Na_4PO_7 und $NaPO_3$ wirken nicht. $(NH_4)_2CO_3$ und $KHCO_3$ geben einen Nd., l. im Überschuß (bei $KHCO_3$ beim Stehen); Na_2CO_3 liefert eine quantitative Fällung, die in kleinem Überschuß nahezu vollständig l. ist; KCN einen starken weißen Nd. (beim Kochen, PENNINGTON); konz. KSCN einen schwachen; $BaCO_3$ (in Emulsion) in der Kälte eine nach 24 Stdn. fast vollständige Fällung; $BaCl_2$ eine schwache nach langem Stehen; $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ebenfalls. Unwirksam sind Natriumwolframat und -molybdat. K_2CrO_4 fällt vollständig; $K_2Cr_2O_7$ wirkt nicht. HALL. K_2CrO_4 gibt einen weißen Nd., l. in W., teilweise l. in wss. K_2CrO_4. PENNINGTON. $K_4Fe(CN)_6$ gibt eine gelbe sich langsam absetzende Fällung; $K_3Fe(CN)_6$ nicht. $AgNO_3$ und $HgCl_2$ verändern nicht. $HgCl_2$ gibt in 24 Stunden einen schwachen, $HgNO_3$ einen gelben Nd. PENNINGTON. Ein gleiches Vol. von $95^0/_0$ig. A. gibt einen reichlichen gelatinösen Nd. Ameisen-, Essig-, Oxal-, Fumar-, Maleïn-, Äpfel-, Benzoë-, Salicyl- und Bernsteinsäure fällen nicht, Äpfelsäure teilweise bei Überschuß von NH_3, Ammoniumoxalat nicht; Weinsäure bei Ggw. von NH_3 nach langem Kochen; Natriumacetat, die Ammoniumsalze der Ameisen-, Fumar-, Maleïn- und Citronensäure, sowie Natriumbenzoat fällen vollständig, das erstere in der Kälte, die andern beim Kochen. α-Nitroso-β-Naphtol in $50^0/_0$ig. Essigsäure ist ohne Wrkg. Galläpfel-Lsg. färbt nur rötlich; bei Zusatz von HCl und Erhitzen wird die Farbe blasser und entsteht ein ziegelroter Nd. HALL. Galläpfeltinktur färbt zinnoberrot, MARIGNAC; wird nicht verändert, W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 61). Gallusgerbsäure gibt in der sauren Lsg. (am besten löst man K_2NbOFl_5 in W., fügt einen Tropfen W. und dann alkoh. Lsg. der Gallusgerbsäure zu) fast sofort einen tief ziegelroten Nd., der beim Stehen dunkler wird. PENNINGTON. Formoxim oder sein Polymeres (Gemenge der Lsgg. ber. Mengen Formaldehyd, Na_2CO_3 und $NH_2OH.HCl$) [alkal. Formoxim-Lsg., GEISOW (*Dissert., München* **1902**)] gibt keinen Nd. (auch nicht mit Ti und Zr) [wohl aber mit Ti und Zr, GEISOW], auch nicht auf Zusatz von NH_3. HALL u. SMITH. Alkylamine, Alkylendiamine, Hexylamin, Benzylmethylamin, Piperidin und Camphylamin geben Ndd., die im Überschuß des Fällungsmittels l. sind. Bei Ggw. von Ti findet sich dies teilweise in der Lsg., das Nb teilweise im Nd. Andere Basen (wie verschiedene Alkylamine, Pyridin, Pikolin, Aniline und besonders Chinolin), die weniger basisch sind, lösen den Nd., den sie vollständig fällen, nicht (der Nd. in K_2TiFl_6 ist im allgemeinen geringer), verschiedene geben unvollständige (mit Ti keine), eine Reihe keine (auch nicht mit Ti) Niederschläge. HALL u. SMITH.

Löst man in acht Tropfen konz. H_2SO_4 auf einem Uhrglas eine Spur der folgenden Reagentien und fügt dann eine Niobverb. hinzu, so zeigen sich folgende Färbungen: Phenol gelb, α-Naphtol grün, dann schiefergrau, β-Naphtol gummigutt-, Thymol fleischfarben, dann braun, Resorcin gelblich (Unterschied von Ta [s. auch dieses]), Hydrochinon schmutziggrau, dann malvenviolett, Brenzcatechin perlgrau, Pyrogallol grünlichgrau, Salicylsäure rosa, dann fleischfarben, m-Oxybenzoesäure hellgelb, Codein malvenfarben (charakteristischer Unterschied gegen Ti, das nicht, und Ta, das schwach grün färbt), Brucin milchkaffeefarben. Keine Färbung geben p-Oxybenzoesäure, Gallussäure und Morphin. Die Färbung mit Codein entsteht nur langsam, ist jedoch typisch für Nb im Gegensatz zu Ta, Ti, SnO_2, V_2O_5,

As_2O_5, Sb_2O_5, Sb_2O_3 und Bi_2O_3. Lévy (*Compt. rend.* **113**, 1074, 1195; *Chem. N.* **54**. 300; *J. B.* **1886**, 1899). Die von Lévy angewendete Nb-Verb. war wohl nicht rein. Nimmt man reines K_2NbOFl_5, so gibt keine Rk. einen charakteristischen Unterschied gegen Ti oder Ta. Die Lsg. eines der folgenden Reagentien in kleiner Menge in 8 bis 10 Tropfen konz. H_2SO_4 gibt bei Zusatz von krist. K_2NbOFl_5 auf glasiertem Porzellan folgende Färbungen: α-Naphtol schwach braun, β-Naphtol schwach gelbbraun, Pyrogallol gelb bis hellbraun. Salicylsäure sehr schwach gelb, Apomorphin gelbbraun, Narceïn bräunlichgelb, Narkotin gelb. In den meisten Fällen verschwindet die Färbung beim Verdünnen mit W. Keine Färbung liefern Codein, Resorcinol, Cinchonidin, Berberin, Strychnin, Chinidin und Atropin. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 195; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1384).

b) *Bestimmung.* α) *Gewichtsanalytisch.* — Die quantitative Best. geschieht hauptsächlich gewichtsanalytisch als Nb_2O_5. Man raucht die Niob-Verbb. mit H_2SO_4 ab oder schließt mit $KHSO_4$ auf und verglüht mit Ammoniumkarbonat. Die Schmelze wird mit W. gekocht, die erhaltene Niobsäure durch Dekantieren und dann auf dem Filter mehrmals gewaschen, wobei, um das Durchlaufen zu verhindern, dem Waschwasser eine beträchtliche Menge $(NH_4)NO_3$ oder $(NH_4)_2CO_3$ zugesetzt wird, und auf dem Gebläse geglüht. L. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 188). [Vgl. a. unter B, a) (S. 223 u. 224)].

b) *Maßanalytisch.* — Durch Titration von Nb_2O_3 mit $KMnO_4$. Neben Ta und Ti durch Lösen der Oxyde in ganz wenig HFl, Reduktion der mit 50 ccm konz. HCl versetzten Fl. mit Zn bei 80° zu Nb_2O_3 und Titration mit $KMnO_4$. Osborne (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, 329; *Ber.* **18**, *Ref.* 721; *J. B.* **1885**, 1930; *Chem. N.* **53**, 43; *J. B.* **1886**, 1942). Man reduziert eine K_2SO_4-H_2SO_4-Lsg., zu der Bernsteinsäure hinzugesetzt worden ist, im Joneschen Reduktor bei etwa 75° in einer CO_2-Atm. und titriert sogleich mit $KMnO_4$. Das Nb wird dabei zu einer Oxydationsstufe entsprechend $Nb_2O_{3.107}$ reduziert, d. h. 1 ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ entspricht 0.007052 Nb_2O_5. Ggw. von Ta beeinflußt die Operation nicht. Metzger u. Taylor (*Z. anorg. Chem.* **62**, 383; *Chem. N.* **100**, 257, 270; *C.-B.* **1909** II, 753). — Aus einer Lsg. von Kaliumnioboxalat läßt sich durch Titration mit HCl und Methylorange als Indikator Nb_2O_5 quantitativ fällen. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 52).

c) *Trennungen.* — Die Methoden ergeben sich nach den Ausführungen auf S. 197 bis 207. Außer der dort erwähnten Literatur sei aus neuerer Zeit angeführt für die Trennung *vom Titan*: C. H. Warren (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, (1906) 520); Balke u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1637); Hauser u. Finckh [Analyse von Plumboniobit] (*Ber.* **42**, 2270; *C.-B.* **1909** II, 420)]; *vom Siliciumdioxyd*: John (*Chem. N.* **100**, (1909) 154); *vom Wolfram*: Bedford (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1216); *von den seltenen Erden und Zirkonium* [Analyse des Mariupolits]: J. Morozewicz (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 207; *C.-B.* **1909** I, 1965). — Literatur für Analysen auch bei J. Schilling (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 883).

NIOB UND WASSERSTOFF.

Niobhydride. a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Das von Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**) bei Darst. von Nb durch Reduktion von $NbOCl_3$ mit H bei starker Glühhitze und von Roscoe (*Chem. N.* **37**, (1878) 25) durch Hindurchleiten eines Gemenges von H und von dampfförmigem $NbOCl_3$ durch glühende Röhren erhaltene metallgraue Prod. ist eine Wasserstofflegierung. Marignac. Von Bolton (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 148). — Bei Verwendung eines Nb-Bleches als Kathode in verd. H_2SO_4 belädt es sich allmählich mit H und wird hart und spröde. Von Bolton.

b) NbH(?). [Vgl. a. S. 211]. — 1. Die anfänglich weichen und glänzenden Bleche von Nb verwandeln sich beim Glühen in H allmählich in mattdunkle Körper, die schließlich zu einem dunkelgrauen Pulver zerfallen. Durch weiteres Glühen in H nimmt der Gehalt an H weder zu noch ab. Von Bolton. — 2. Man schm. K_2NbFl_7 mit 1 T. KFl zusammen, pulvert die Schmelze, schichtet das Pulver mit dünnen Natriumscheiben unter

einer Decke von NaCl in einem inwendig polierten schmiedeisernen Tiegel, erhitzt stark, wobei sich die M. entzündet, bis die Na-Flamme aufgehört hat, zerstößt die durch einen Hammerschlag vom Tiegel getrennte Schmelze und zieht sie mit sd. W. aus, wobei sich ständig etwas H entwickelt. Ohne KFl ist die Rk. so heftig, daß viel aus dem Tiegel geschleudert wird. Thontiegel werden stark angegriffen unter B. einer Si enthaltenden harten unl. Schlacke. Kohlentiegel zerfallen teilweise, auch ist das Prod. mit nicht trennbaren Kohlenteilen gemengt. Das Prod. läßt sich anfangs durch Dekantieren mit h. W., später nur durch wiederholtes Kochen mit HFl enthaltendem W. auswaschen. Hierbei löst sich ein nicht unerheblicher Teil der Verb. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **31**, (1868) 89). Trotz der Behandlung mit HFl hält das Prod. etwas Nb_2O_5 zurück. Beim Schmelzen von K_2NbFl_7 auch mit der ber. Menge Na entsteht Niobnatrium, das beim Behandeln mit W. zu NaOH und NbH zerlegt wird. Führt man die Reduktion in einem mit übergreifendem Schraubendeckel verschließbaren schmiedeisernen Apparat im Perrotschen Ofen aus und läßt dann auf den Inhalt A., hierauf warmes W. wirken, so löst sich die Schmelze unter ständiger schwacher Entw. von H und hinterläßt einen schwarzen pulverförmigen Rückstand. Durch Schlämmen mit W. lassen sich die feinsten und leichtesten Teile, die viel Nb_2O_5 enthalten, von den gröberen und schwereren Teilen trennen. Die letzteren werden mit W. chlorfrei gewaschen, mit A. und Ae. behandelt und bei 100° im Luftbad getrocknet. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1691).

c) *Eigenschaften.* — Tiefschwarzes Pulver, wenn es bei nicht zu hoher, schwarzgraues, wenn es bei sehr hoher Hitze gebildet ist. MARIGNAC. Feines mattschwarzes Pulver, u. Mk. kleine metallisch glänzende schlackenähnliche Massen von grauweißer bis silberweißer, bisweilen gelblicher Farbe. Auch lassen sich einige isolierte, sehr glänzende Pünktchen in den Präparaten wahrnehmen, KRÜSS u. NILSON. Nach (1) schwarzes, bzw. dunkelgraues lockeres Pulver. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 78); VON BOLTON. D. 7.06, ROSCOE; 6 bis 6.6. KRÜSS u. NILSON. Spez. Wärme und Mol.-Wärme des unreinen NbH nach KRÜSS u. NILSON:

Temperaturgrenze:	100° bis 0°	210.5° bis 0°	301.5° bis 0°	440° bis 0°
Spez. Wärme:	0.0977	0.0925	0.0871	0.0834
Mol.-Wärme:	9.3	8.8	8.3	7.9.

— Wird an der Luft feucht, KRÜSS u. NILSON; an der Luft beständig. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Verändert sich in H bei dunkler Rotglut nicht; bei Weißglut zeigt sich eine kleine Gewichtsvermehrung (0.37%), eine kleine Verringerung des Gehalts an H (0.36%) und eine Vergrößerung des spez. Gew. (von 6.15 bis 7.37), alles wohl infolge eines geringen Gehalts an O im H. MARIGNAC. — Verbrennt an der Luft weit unter Rotglut unter Feuererscheinung zu Nb_2O_5 und W., MARIGNAC, KRÜSS u. NILSON, VON BOLTON, wobei eine kleine blaue H-Flamme auf der Oberfläche sichtbar wird, bei um so niedrigerer Temp., je niedriger die B.-Temp. war. MARIGNAC. Einmal entzündete es sich schon bei 100°. Nimmt beim Erhitzen in trockner Luft oder O 35% bis 38.2% an Gewicht zu (ber. 41.05). MARIGNAC. Beim Glühen im trocknen O bildet sich H_2O. — Verbrennt beim Erhitzen im S-Dampf unter Feuererscheinung zu schwarzem feuerfesten Niobsulfid, in Cl zu leicht flüchtigem gelben Chlorid. Beim Erhitzen in trockenem HCl bilden sich vier verschiedene Chloride, von denen zwei, das eine gelb, das andere weiß, in HCl leicht flüchtig, die anderen zwei sehr schwer flüchtig sind und auf dem Glasrohr einen braunen Anflug bzw. ein sehr feines Gewebe von kleinen glänzenden Schuppen mitten im

Rohre bilden. KRÜSS u. NILSON. — HCl, HNO_3 und verd. H_2SO_4 wirken auch beim Kochen nicht ein. Königswasser greift nicht an. MARIGNAC. L. in konz. H_2SO_4, ROSCOE; in schm. $KHSO_4$ und in HFl unter lebhafter H-Entw., MARIGNAC, KRÜSS u. NILSON, und B. einer braunen Flüssigkeit. Kochende KOH-Lsg. greift nicht an. MARIGNAC. — Gef. nach (1) unter b) 1.12% H, VON BOLTON; nach (2) unter b) 0.9 bis 1.26 (ber. 1.05). MARIGNAC.

NIOB UND SAUERSTOFF.

A. *Niedere Nioboxyde.* a) *Allgemeines.* — Versetzt man Alkaliniobat-Lsg. mit Zn und H_2SO_4 oder HCl [vgl. a. S. 215], so wird die abgeschiedene Niobsäure bald schön und rein blau, allmählich aber schmutziger, endlich braun. Die schönste blaue Farbe erhält man, wenn man die möglichst konz. Lsg. des Natriumniobats mit HCl, dann mit verd. H_2SO_4 versetzt und hierauf Zn hinzufügt. Verd. H_2SO_4 für sich ruft die blaue Farbe später hervor als HCl, aber sie ist reiner blau. Hat sich durch längere Einw. des Zinks ein brauner Nd. und eine braune Fl. gebildet, so kann letztere abfiltriert werden, wird aber leicht farblos; mit NH_3 gibt sie einen braunen Nd. H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 480). Schon WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 93) fand, daß schwefelsäurehaltige, aber titan- und wolframfreie Säure aus norwegischem Pyrochlor bei Behandlung mit k. HCl und Zn eine schön blaue, später klar dunkelbraun werdende Fl. gibt, aus der NH_3 braunes Hydroxyd abscheidet. NORDENSKJÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1860**, 35) bemerkte, daß aus Euxenit erhaltene Säure mit Zn, HCl und H_2SO_4 eine schön blaue, nach einigen Minuten dunkel olivengrüne oder schwarze, völlig filtrierbare Lsg. gibt. Hat man Natriumniobat durch Schmelzen mit $(NH_4)HSO_4$ gelöst und in den erhaltenen Syrup Zn gelegt, so tritt beim Erhitzen zwar Entw. von H ein, aber die Fl. färbt sich nicht blau; erhitzt man zu lange, so entweicht endlich mit den W.-Dämpfen Schwefel. H_2SO_4 ruft auch dann keine Bläuung hervor, HCl sehr bald. Versetzt man obigen Syrup mit W. und Zn, so erscheint die Bläuung erst nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. H. ROSE. Wird Zn zu einer k. Lsg. von Nb [wohl als K_2NbOFl_5] in verd. HCl gefügt, so entsteht Blaufärbung, bei konz. HCl Braunfärbung, die bei fast völliger Neutralisation der HCl durch das Zn blau wird, und in einen indigoblauen Nd. übergeht. Bei 100° werden nur ganz verd. Lsgg. blau; die Farbe schlägt schnell in eine braune um, die bei Ggw. von mehr HCl sofort entsteht. In H_2SO_4-Lsg. erhält man Blaufärbung, die beim Erhitzen mit viel H_2SO_4 in ein Braun übergeht, das etwas von dem in HCl-Lsg. abweicht. Mit beiden Säuren tritt in der Kälte oft grasgrüne Färbung auf; sie geht in eine braune über und entsteht aus der blauen. Alle stark mit HCl oder H_2SO_4 angesäuerten Lsgg. geben beim Erhitzen eine dunkelbraune Färbung, die wohl dem niedrigsten zu erreichenden Reduktionsprod. zukommt. Die bei Ggw. von H_2SO_4 reduzierte Lsg. ist weniger beständig als die bei Ggw. von HCl erhaltene. Gießt man sie warm in W., so entwickelt sich H, falls die Menge des Reduktionsprod. genügt. Mit HFl und Zn wird eine violette Farbe erzeugt, die der aus TiO_2 bei Ggw. von Zn und H_2SO_4 erhaltenen ähnelt. Die Reduktion ist bei Ggw. von Alkalifluoriden, worauf schon MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **25**, (1866) 17) hingewiesen hat, unvollständig, um so mehr, je geringer die Konz. der HCl ist. Die Menge des Alkalifluorids hat keinen Einfluß, sondern nur seine Ggw. T. B. OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 331). Freie HFl verhindert die Reduktion völlig. F. OTT (*Elektrol. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 51). Wird eine stark verd. K_2SO_4-H_2SO_4-Lsg., zu der Bernsteinsäure gesetzt ist, durch leicht amalgamiertes Zn bei 75° in einer CO_2-Atmosphäre geschickt, so entsteht eine Reduktionsstufe, die nahezu

$Nb_{20}O_{51}$ entspricht. F. D. METZGER u. C. E. TAYLOR (*Z. anorg. Chem.* **62**, 383; *Chem. N.* **100**, 257, 270; *C.-B.* **1909** II, 753). — Mit konz. HCl übergossenes $Nb(OH)_5$ gibt mit Zinn, wenn man ab und zu erwärmt, nach einiger Zeit eine auch nach dem Filtrieren grünblaue Lsg., die bei Wasserzusatz schön blau wird. H. ROSE. Vgl. a. VON KOBELL (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 291). In anderen Fällen färbt sich $Nb(OH)_5$ oder Natriumniobat beim Kochen mit HCl und Zinn blau, ohne eine blaue Lsg. zu geben; in noch anderen Fällen erhält man eine schmutzig grüne Lsg., die durch Wasserzusatz nicht blau wird. Eine besonders schön gefärbte Lsg. erhält man bei Ggw. von Spuren WO^3 oder UO_3. VON KOBELL erhielt nur bei der Säure aus Euxenit, Aeschynit, Samarskit und Tantalit von Tammela durch Behandlung mit Zinn und HCl eine blaue Lsg., während die Säuren aus bayrischem Columbit und Kimito-Tantalit nur blau gefärbt wurden, ohne eine blaue Lsg. zu erzeugen. Nach ROSE bildet sich bald eine blau gefärbte Säure, bald eine blaue Lsg., je nach Konz. der HCl und Art der Erhitzung. Säuren aus Samarskit und aus Columbit von Bodenmais verhalten sich einander ganz gleich. — Cu reduziert Niobsäure nicht. H. ROSE; reduziert die in HCl gelöste Säure zur blauen Fl., die mit KOH gelbes Cu(OH) abscheidet, an der Luft sich entfärbt und im zugeschmolzenen Rohr bald wieder blau wird. BLOMSTRAND (*Acta Lund.* **1864**). — Überhaupt zeigt Niobsäure bei Anwendung eines weniger positiven Metalls, oder wenn sie in unl. Form angewandt wird, das erste Stadium der Reduktion, die blaue Lsg. oder Färbung; bei gelöster Säure und kräftig reduzierenden Metallen wird das zweite Stadium, eine schwarze [braune] Lösung, erhalten, aus der NH_3 einen schwarzbraunen Nd. abscheidet. Ersteres findet z. B. statt, wenn Niobsäure durch verd. Säuren aus den Alkalisalzen abgeschieden war, letzteres, wenn das Oxychlorid oder Hydrat durch Kochen mit konz. HCl oder H_2SO_4 und Zusatz von W. l. gemacht ist. BLOMSTRAND. [Vgl. MARIGNAC u. HERMANN (besonders *J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 380). S. ferner Niobchlorid und Niob und Fluor.]

Durch elektrolytische Reduktion der Niobsäure unter verschiedenen Bedingungen gelangt man zu folgenden Oxydationsstufen (die Potentiale gegen die H'-Elektrode = 0, Vorzeichen das der Lsg.):

Oxydationsstufe	Farbe	Eigenpotential Volt	Reduktionsweise	Kathodenpotential bei d. Elektrolyse Volt
Nb_2O_3	blau bzw. schwarz	+ 0.125	$NbCl_5$ in HCl-Lsg. mit Kathode aus Pb oder Pt	0.5 bis 0.59
	rotbraun	+ 0.125	$NbCl_5$ in alkoh. HCl-Lsg. mit Kathode aus Pb	0.5 bis 0.6
	rotbraun	+ 0.075	$NbCl_5$ in H_2SO_4-Lsg. mit Kathode aus Pb	0.5 bis 0.6
NbO_2	grün	+ 0.061 bis + 0.055	Natriumniobat in HCl mit Kathode aus Pb	0.46 bis 0.19
	bläulich-schwarz		geschm. K_2NbOFl_5	
Nb_3O_7	blau	— 0.032	$NbCl_5$ in H_2SO_4-Lsg. mit Kathode aus Pt	0.2 bis 0.3
Nb_2O_5	farblos	— 0.5		

Mit der Höhe des Kathodenpotentials kann demnach auch das Eigenpotential gesteigert und dadurch eine immer niedrigere Oxydationsstufe erzielt werden, die in Einklang mit der Farbenabstufung steht. Die Nb_2O_3- und die NbO_2-Stufe sind unedler als H, entwickeln also mit platiniertem Platin H; dagegen Nb_3O_7 nicht mehr. Das Reduktionsprod. der Nb_2O_3-Stufe kann Ag und Cu aus ihren Lsgg. ($CuSO_4$) niederschlagen. Die NbO-Stufe konnte wegen der großen Unbeständigkeit (Eigenpotential sicher + 0.2 Volt, sodaß W. sofort zers. wird) nicht erhalten werden. Die Stromausbeute fällt, wenn die Stromdichte von 0.1 Amp./qdm ab steigt; schon bei 0.1 Amp. entwickelt sich stets H, doch werden wenig unter 0.1 Amp. 100% Ausbeute zu erzielen sein. Die Reduktion wird um so besser, eine je höhere Überspannung das Kathoden-Metall für H' hat. Sie

ist nicht nennenswert bei platiniertem Pt (Kathodenpotential + 0.043 Volt bei 0.1 Amp./qdm), setzt verhältnismäßig gut ein bei blankem Pt und gibt in H_2SO_4-Lsg. die Nb_3O_7-Stufe (0.2 bis 0.3 Volt), geht in HCl-Lsg. bis zur Nb_2O_3-Stufe (bis 0.6 Volt). Letztere wird mit Pb (0.5 bis 0.6 Volt) stets erreicht. Bei Erhöhung der Temp. wird durch Beschleunigung der Hydrolyse nur ein schmutziggrüner Nd. erhalten. Dasselbe tritt bei zu hoher Konz. an Nb ein. Am besten ist zur Reduktion eine 1 % Nb enthaltende Lsg. geeignet. Die H_2SO_4-Lsg. wird durch Lösen von $NbCl_5$ in konz. H_2SO_4 und Verdünnen der k. Lsg. bis auf 80 Vol.-% H_2SO_4 erhalten, die HCl-Lsg. durch Lösen von $NbCl_5$ in k. konz. HCl oder verd. durch Kochen von $NbCl_5$ mit konz. HCl, Aufnehmen des $Nb(OH)_5$ in W. und Zusatz von etwas verd. HCl. Natriumniobat kann in konz. und in verd. HCl verwendet werden. Die Rkk. sind wirkliche Reduktionen durch den an der Kathode entwickelten H und nicht Ladungsänderungen. Dafür spricht, daß sich von Anfang an H entwickelt, und die hohen Kathodenpotentiale. Ott (a. a. O., 54). [Weiteres siehe bei Nb_2O_4, unter Nb und S, Nb und Cl.] — Die Lsg. von K_2NbOFl_5 [s. a. dieses] wird elektrolytisch kaum reduziert, sodaß dem komplexen Anion $NbOFl_5''$ eine große Beständigkeit zukommt. Ott (a. a. O., 51). — Elektrolysiert man K_2NbOFl_5-Lsg. in einer Platinschale mit 1 Amp., so entsteht fast sofort ein tief blauer Nd., der bald irisierend und in 8 Stunden mehr grau wird und metallisch aussieht (wahrscheinlich niederes Hydroxyd). Das schnell mit W., dann mit A., gewaschene und durch Handwärme getrocknete Prod. ist luftbeständig und gibt bei Rotglut eine weiße glänzende, anscheinend kristallinische Verb. [Nb_2O_5.] Ll. in HFl. Aus 0.1315 g K_2NbOFl_5,H_2O 0.0282 g, aus 0.2195: 0.0388. Beim Glühen an der Luft geben 0.0388 g weißes Oxyd im Gewicht von 0.0312 g. Mit 2 Amp. entsteht zuerst weißes Hydroxyd, dann bildet sich unter den Anodenrändern ein sich allmählich verbreiternder brauner Ring. Das braune Prod. gleicht in seinem Verhalten dem durch Zn und HCl erzeugten. Fällt man die Lsg. von K_2NbOFl_5 mit $NaC_2H_3O_2$, löst den Nd. in Essigsäure und elektrolysiert mit 1 Amp. 5 Stunden lang, so erscheint ein weißer Nd. Natriumniobat-Lsg. verhält sich ebenso. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 54).

b) Nb_2O_2. *Niobdioxyd.* — Von H. Rose (*Pogg.* **104**, (1858) 310) und Hermann (*J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 386) als Metall betrachtet, von Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **27**, (1866) 172) als Oxyd erkannt. — 1. Man schichtet trocknes Kaliumnioboxyfluorid (das mit 1. T. KCl zusammengeschmolzen und gepulvert ist, Hermann) mit dünnen Na-Scheiben, bedeckt mit einer ziemlich starken Lage KCl, erhitzt in einem gut bedeckten eisernen Tiegel 10 Minuten über dem Gebläse, bringt die schnell abgekühlte Schmelze in einer Platinschale mit k. W. zusammen, kocht das sich absondernde schwarze Pulver mit W. (abwechselnd mit W. und verd. NaOH, Hermann) und wäscht schließlich mit alkoh. Wasser. H. Rose. $2KFl,NbOFl_3 + 3Na = 2KFl + 3NaFl + NbO$. Delafontaine. — 2. Entsteht wahrscheinlich (in Kristallen) durch Überleiten von $NbOCl_3$ über feinen Magnesiumdraht, neben wenig violettbraunem Subchlorid [?] und $MgCl_2$, nach $2NbOCl_3 + 3Mg = 3MgCl_2 + Nb_2O_2$. Sainte-Claire Deville u. Troost (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1221). — 3. Man erhitzt Kaliumniobat mit wenig überschüssigem K_2CO_3 in einem Graphittiegel, der, um den Stickstoff abzuhalten, mit einem Gemenge von Kohle und Rutilpulver umgeben ist, auf etwa 1200° und behandelt die weiße Salzmasse mit verd. HFl, die Nb_2O_2 nicht löst. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **66**, (1868) 183). — 4. Aus Niobchlorid und Na nach (1) oder durch Überleiten von Phosphordampf mit Hilfe von H über glühendes Natriumniobat. Rose. Das Niobchlorid war tantalhaltig und wurde bei unvollkommenem Luftabschluß geglüht; das Natriumniobat wurde aus tantalhaltigen Columbitsäuren ohne weitere Reinigung dargestellt. Jörgensen (6. Aufl. ds. Handb., II, 2, 64.) — Schwarzes Pulver nach (1), H. Rose; glänzende, anscheinend reguläre Kristalle nach (2), Deville u. Troost; sehr schöne schwarze Würfel nach (3). Deville. D. 6.3 nach (1).

Leitet gut die Elektrizität. Oxydiert sich unter lebhafter Feuererscheinung beim Erhitzen an der Luft, ROSE, zu Nb_2O_5. DEVILLE u. TROOST. Nimmt dabei im reinsten Zustande 20.61 % bis 22.16 % an Gew. zu, ROSE; 17 % bis 19.3 % unter Anwendung eines Präparats, welches beim Erhitzen mit Cl einen Rückstand hinterließ und beim Erhitzen an der Luft schwärzliche Körner zeigte, DELAFONTAINE; 20.49 % bei einem 0.73 % H enthaltenden Prod. HERMANN. — Erglüht in luftfreiem Cl bei sehr schwachem Erwärmen und verflüchtigt sich als $NbOCl_3$. ROSE; DEVILLE u. TROOST. Gelbes Chlorid bildet sich nur bei Ta-Gehalt. DELAFONTAINE. Das durch Erhitzen von $Nb(OH)_5$ mit Filterkohle entstandene blauschwarze bis tiefschwarze Oxyd wird durch KNO_3 fast augenblicklich, von HNO_3 und von $(NH_4)NO_3$ erst in längerer Zeit zu Nb_2O_5 oxydiert. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 89). — Schm. $KHSO_4$ oxydiert zu Nb_2O_5. Sd. KOH-Lsg. löst allmählich zu Kaliumniobat, schneller erfolgt die Umwandlung mit K_2CO_3. HNO_3 löst auch beim Erhitzen nicht. Überschüssige konz. H_2SO_4 löst nach längerem Erhitzen mit bräunlicher Farbe; durch viel W. wird die Lsg. farblos, NH_3 fällt aber auch dann einen Nd., der einen Stich ins Bräunliche zeigt. HFl erwärmt sich mit Nb_2O_2, löst es beim Erwärmen unter Entw. von H; weit leichter und schon in der Kälte löst ein Gemenge von HFl und H_2SO_4. HCl greift beim Kochen etwas an; die Fl. enthält Nb_2O_5. Löst sich noch feucht in h. verd. HCl unter Entw. von H. Die Lsg. gibt mit NH_3 einen schwach bräunlichen voluminösen Nd., der sich beim Auswaschen schnell oxydiert und weiß wird. In einer gut verschlossenen Flasche behält die Lsg. lange die Eigenschaft, durch NH_3 braun gefärbt zu werden, schließlich setzt sie einen weißen Nd. ab und ist dann niobfrei. Königswasser löst weniger gut als HCl. ROSE. — Das aus $NbCl_5$ nach (4) erhaltene hat ganz ähnliche Eigenschaften. D. 6.27. Gibt durch Glühen in H ein nach dem Erkalten stark pyrophorisches Prod., das an der Luft zu einer schmutzigweißen, nur unvollständig (Gewichtszunahme 8.96 %) oxydierten M. verbrennt, die beim Glühen an der Luft sich nicht weiter oxydiert. Ein anderes Mal, als bei der Darst. wohl stärkere Oxydation eintrat, hatte das Prod. D. 5.51, hinterließ beim Erhitzen in Cl einen erheblichen Rückstand und gab dabei $NbOCl_3$ und $NbCl_5$ [auch $TaCl_5$? JÖRGENSEN]. — Aus Natriumniobat durch P nach (4) (gewaschen mit k., h. und alkoholhaltigem W.) schwarzes Pulver. Nimmt beim Glühen an der Luft um 15.38 % zu. Wird in k. Cl nicht verändert, gibt bei schwachem Erhitzen und Verstärkung des Cl-Stroms gelbes Chlorid unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes. ROSE.

c) Nb_2O_3. *Niobtrioxyd*(?) — Beim Erhitzen von Nb_2O_5 mit Mg (1 : 5 T.) schon bei niedriger Temp. Weglösen des Mg und MgO mit verd. HCl. — Bläulich-schwarz. Geht bei vorsichtigem Erhitzen unter Aufnahme von O in Nb_2O_5 über [vergl. S. 223]:

Nb_2O_3	angew.	0.0751	0.0754	0.1633 g
Gewichtszunahme an O:	gef.	0.0099	0.0098	0.0222
	ber.	0.0101	0.0102	0.0221

Unl. in Säuren mit Ausnahme von HFl. SMITH u. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 98). [S. a. unter d).]

d) Nb_3O_5. *Braunes und blaues Nioboxyd.* — Zuerst von WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 93) beobachtet. — 1. Kocht man Niobpentoxydhydrat mit HCl, so färbt sich das Filtrat, das nur wenig Nb_2O_5 gel. enthält, bei Zusatz von Zink [s. a. unter a)] braun; bei längerer Einw. oder bei Zusatz von NH_3 scheidet sich braunes Nioboxyd aus. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 15; **13**, (1868) 20). Löst man etwa 1 g $Nb(OH)_5$ in möglichst wenig HFl, fügt 50 ccm konz. HFl und Zn zu und erhitzt 3/4 Stunden auf 80°, so geht die Reduktion bis zu Nb_2O_3. F. B. OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 333). — 2. Das mit HCl gekochte Niobpentoxydhydrat löst sich nach dem Abfiltrieren der Säure fast klar in W. Bei Zusatz von Zink wird die Fl. allmählich intensiv blau, bleibt jedoch anfangs klar, während sich bei längerer Einw. das Nb vollständig als blaues

Oxydhydrat abscheidet. — Sowohl das braune wie das blaue Oxyd liefern durch Schmelzen mit $KHSO_4$ dasselbe Niobat. — Beim Kochen von Kaliumnioboxyfluorid mit Zn und überschüssiger HCl bis zum Auflösen des Zn, und Titrieren der braunen Fl. mit $KMnO_4$ zeigt sich, daß die Niobsäure $^1/_3$ ihres O verloren hat. — Gef. 32.8 bzw. 34.0% O (ber. 33.33). MARIGNAC. [S. a. unter a) (S. 219) und H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 484).]

e) Nb_2O_4. *Niobtetroxyd.* — Nb_2O_5 wird durch reinen H bei Rotglut fast nicht verändert, H. ROSE, färbt sich bei Weißglut bläulichschwarz, WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 92), grau, verliert jedoch wenig an Gew. (gef. 0.82 und 1.25%). H. ROSE. — 1. Man setzt Nb_2O_5 $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei heftigster Weißglut einem schnellen Strome von reinem und trocknem H aus und kühlt in H ab. Gewichtsabnahme gef. 5.96% (ber. 5.97). DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **27**, (1866) 167). — 2. Vergl. Darst. von Nb nach (4) (S. 208). — 3. Man elektrolysiert in einem Platintiegel als Kathode (Anode Platinspatel) geschm. K_2NbOFl_5 mit 2 Amp. und 10 Volt (20 g 2 Stunden), wobei Fl und sehr wahrscheinlich auch O entweicht, befreit die erkaltete dunkelblaue Schmelze durch Austrocknen mit W. von unverändertem K_2NbOFl_5 und trocknet den Rückstand bei 100°. F. OTT (*Elektrol. Redukt. der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 51). [Vgl. unter (1) auf S. 208.] — Dichtes schwarzes Pulver mit schwach bläulichem Reflex. Luftbeständig bei gewöhnlicher Temp. Verbrennt bei dunkler Rotglut (beim Erhitzen im Tiegel unter plötzlichem Aufglühen, OTT) zu weißem Nb_2O_5: Gewichtszunahme gef. 6.22 bis 6.38% (ber. 6.34). K. und h. W., HNO_3, H_2SO_4, HCl und Königswasser, DELAFONTAINE, auch HFl, OTT, wirken nicht ein. Kochende KOH-Lsg. greift sehr wenig an. DELAFONTAINE. Reduziert schwach, denn das Potential Pt H_2SO_4 wird, wenn man NbO_2 auf das Pt bringt, stärker positiv (0.590 gegen 0.825 Volt). — Gef. beim Erhitzen Aufnahme von 0.0115 g O durch 0.2314 g der Verb. bzw. 0.0044 g durch 0.0739 g, also O-Gehalt der Verb. 26.44 bzw. 25.71%, also Nb : O = 1 : 2. OTT.

B. Nb_2O_5. *Niobpentoxyd.* a) *Wasserfrei.* — 1. Beim Erhitzen von Nb in O [s. a. S. 211]. Verbrennungswärme 2350.0 cal. (Mittel aus 2421.4, 2306.3, 2322.0), auf 1 g Aeq. 44.133 Kal. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 84). — 2. Beim Erhitzen von Niobhydrid, Nb_2O_2, Nb_2O_3 oder Nb_2O_4 an der Luft. — 3. Beim Rösten des Ammoniumnioboxyfluorids oder des Nioboxysulfids. Im letzteren Falle ist der Rückstand durch Glühen mit Ammoniumkarbonat [s. unten] von H_2SO_4 zu befreien. — 4. Aus $NbFl_5$, $NbOFl_3$ oder ihren Verbb. mit den Alkalimetallfluoriden durch Abdampfen mit H_2SO_4, Auskochen mit W. und Glühen. — 5. Aus $NbCl_5$ oder $NbOCl_3$ durch Zerlegen mit reinem oder NH_3 enthaltendem W. und Glühen des Nd. — 6. Aus den Niobaten durch Schmelzen mit $KHSO_4$, Behandeln mit W. und nach WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 92) Glühen der ungelöst bleibenden Niobschwefelsäure mit Ammoniumkarbonat. — 7. Am Schlusse der Verarbeitung der Mineralien erhält man nach dem Auskristallisieren von K_2TaFl_7 [S. 206] aus den Mutterlaugen durch Abdampfen blättriges K_2NbOFl_5,H_2O. Man dampft nach mehrmaligem Umkristallisieren mit konz. H_2SO_4 ab, kocht mit W. aus und glüht mit Ammoniumkarbonat. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 63). Das dreimal umkrist. K_2NbOFl_5,H_2O wird mit dem gleichen Gew. konz. H_2SO_4 abgeraucht, bis die M. zu schm. beginnt, die erkaltete Schmelze gepulvert und mit h. W. von K_2SO_4 befreit, der Rückstand getrocknet und mit $(NH_4)_2CO_3$ geglüht. Ausbeute etwa 50% der ber. Menge. WEINLAND u. STORZ. Durch zwanzigmaliges Waschen mit sd. W. ist K völlig zu entfernen. H_2SO_4 ist durch Waschen nicht vollständig fortzuschaffen. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, No. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1682). Die H_2SO_4 läßt sich auch bei wiederholtem Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$ nicht vollkommen entfernen; außerdem wird leicht, namentlich beim Umrühren, Material fortgeschleudert. Man stumpft besser die H_2SO_4 durch sehr

geringen Überschuß von NH_3 ab. Wäscht man den Nd. mit $^1/_2$%ig. wss. NH_3, so ist er schon nach dem ersten Glühen völlig frei von Schwefelsäure. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 66). Man erhitzt das Ta enthaltende K_2NbOFl_5 auf 150° bis 175°, nimmt mit h. W. auf, wobei Ta im Rückstande bleibt, läßt kristallisieren und wiederholt dies zweimal. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1239). Das durch Zers. von K_2NbOFl_5 mit H_2SO_4 erhaltene Nb_2O_5 schließt stets bis zu 3% K_2SO_4 ein. Man schm. es mit 5 T. $(NH_4)_2SO_4$ und 5 T. H_2SO_4, nimmt die M. mit sd. W. auf, verfährt wie bei der Behandlung des Niobits [S. 198] und glüht bei heller Rotglut. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1132; *C.-B.* **1910** I, 570). Man raucht K_2NbOFl_5 mit H_2SO_4 ab, schm. mit $KHSO_4$, kocht die Schmelze mit viel W., wäscht oft unter Dekantieren mit HCl enhaltendem h. W., befreit von H_2SO_4 durch Glühen im Verbrennungsofen unter Überleiten von NH_3 und reoxydiert wenig Reduktions-Prodd. durch kurzes Überleiten von Sauerstoff. H. BILTZ u. L. GONDER (*Ber.* **40**, (1907) 4963; *C.-B.* **1908** I, 614). — 8. Aus Oxalniobsäure. WEISS u. LANDECKER.

Weißes, amorphes, geschmack- und geruchloses, (bei Rotglut, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (a. a. O., 80)) feuerbeständiges Pulver, H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 549). Bleibt beim Erhitzen fast völlig weiß, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (a. a. O., 63); wird zitronengelb, WÖHLER, H. ROSE, bei vorherigem Schmelzen mit $KHSO_4$ nur blaßgelb, H. ROSE, beim Erhitzen gelb, beim Abkühlen wieder weiß. OTT (*Dissert.*, 8). Nach (8) auf S. 203 u. 204 gelbstichig, beim Erhitzen zitronengelb. WEISS u. LANDECKER. Die durch NH_3 gefällte Niobsäure bildet nach dem Glühen harte zusammenhängende Stücke von starkem Glanz. H. ROSE. Nach (8) weiße Blättchen. WEISS u. LANDECKER. Verändert sich beim Erhitzen auf 1750° nicht. READ (*J. Chem. Soc.* **65**, 313; *J. B.* **1894**, 5). Heftiges Erhitzen für sich verwandelt in einen Kristallsand oder in verfilzte Fasern, zuweilen auch in große Kristallbündel [s. unten]. H. ROSE. Durch heftiges Erhitzen mit Borsäure werden grünliche [eisenhaltige] prismatische Kristalle erhalten. EBELMEN (*Compt. rend.* **33**, (1851) 525; *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 34). Die Prismen sind rhombisch; a : b : c = 0.3557 : 1 : ?. (110) : (1$\bar{1}$0) = *39°10′; spaltbar nach a{100}, b{010}. Optisch positiv, Ebene der optischen Achsen {001}, großer Achsenwinkel, 1. Bisectrix a-Achse. MALLARD (*Ann. Min.* [8] **12**, (1887) 427). Wahrscheinlich rhombisch. Löst man Nb_2O_5 in schm. $KHSO_4$ oder $NaHSO_4$ und entfernt die H_2SO_4 allmählich durch vorsichtiges Erhitzen, so erhält man kleine farblose Kristalle, die aber jedenfalls mit Alkaliniobat verunreinigt sind, da die Längsrichtung die der kleineren optischen Elastizität (bei den grünen Kristallen die der größeren) ist, und da sie mit gleichartigen Dimensionen lebhaftere Polarisationsfarben geben und bisweilen Lamellierung mit Aggregatpolarisation und ziemlich starker Doppelbrechung zeigen. Die grüne Farbe der aus Borsäure erhaltenen eisenhaltigen Kristalle geht beim Erhitzen in eine hellgelbe über. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 207). Durch Erhitzen mit Borax im Porzellanrohr werden optisch zweiaxige Tafeln erhalten. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **114**, (1861) 612). Die Kristalle enthielten wohl Natrium. HOLMQUIST. Hierbei wandte EBELMEN das aus Kolumbit von Bodenmais, NORDENSKJÖLD das aus Niobit von Middleton erhaltene Säuregemisch an. Krystallisiert nicht aus Phosphorsalzschmelze. KNOP. Wird in fast cm-großen Krystallen erhalten durch Lösen von Nb_2O_5 in geschm. Boraxglas, das etwa 10% Nb_2O_5, aufnimmt, weniger gut in B_2O_3; während des Erkaltens sinken die Kristalle zu Boden und bilden dort eine steingutähnliche M., aus der verd. HFl die nicht krist. Teile herauslöst, während die krist. erst in der Wärme schwierig angegriffen werden. Die aus Boraxglas erhaltenen haben würfelähnliche Form, die aus B_2O_3 sind mehr prismatisch, doppelbrechend und mit B_2O_3 verunreinigt. Hellgrau, nach dem Glühen schwach hellgelb und durchsichtig. A. KNOP (*Ann.* **159**, (1871) 56; *Z. Kryst.* **12**, 610; *J. B.* **1887**, 572). Die Kristalle aus Borax enthielten wohl

Natrium. Holmquist. Mkr. Kristalle in Lötrohrperlen. W. Florence (*N. Jahrb. Min.* 1898 II, 99). — Die D. hängt sehr von der Darst.-Methode ab. Gef. 4.51 und 4.48 für das durch Fällen von $NbCl_5$ mit verd. NH_3 und Glühen; 4.97 [Mittel aus 4.93, 4.88, 5.05, 5.02] für das durch Zers. von $NbCl_5$ an feuchter Luft und Glühen erhaltene. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1643); 4.37 bis 4.46 (aus K_2NbOFl_5 nach dem Schmelzen mit $KHSO_4$, Waschen und starkem Rotglühen), 4.51 bis 4.53 (durch anhaltendes Rösten von Ammoniumoxyfluorid dargestellt). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 19). D. des nach (7) auf S. 203 erhaltenen im Mittel 4.4849. Ott. Nach sechsstündigem Glühen vor dem Gebläse 4.43, nur über dem Teclubrenner geglüht 4.00. H. Geisow (*Beiträge zur Kenntnis d. selt. anorg. Säuren, Dissert., München* **1902**, 31). Das durch rasches Vermischen von $NbOCl_3$ mit W. und Rotglühen erhaltene ist amorph und von D. 5.257 bis 5.262, das durch langsames Anziehen von W. erzeugte nach dem Rotglühen kristallinisch, D. 4.664 bis 4.763. Beide sintern im Feuer des Porzellanofens zusammen und zerfallen dann beim Drücken leicht zu Kristallen, D. 4.601 bis 4.626 bzw. bei letzterem 4.602 bis 4.692. Kann bei sehr starker Hitze zur kristallinisch strahligen oder stengeligen M. von D. 4.589 schmelzen. Das aus $NbOCl_3$ dargestellte, im Porzellanofen geschmolzene zeigt nach dem Schmelzen mit $KHSO_4$, Behandeln mit W. und Glühen mit Ammoniumkarbonat D. 4.822. Das aus Kolumbiten gewonnene, noch mit Tantalsäure verunreinigte Nb_2O_5 zeigt ein weit höheres spez. Gewicht. H. Rose. D.[19] der farblosen Kristalle aus Alkalibisulfat-Schmelze [s. oben] 4.568 (in Bzl.). Holmquist. — Spez. und Mol.-Wärme nach Krüss u. Nilson (*Z. physik. Chem.* **1**, 391; *J. B.* **1887**, 218):

Temperaturgrenze:	100° bis 0°	210.5° bis 0°	301.5° bis 0°	440° bis 0°
Spezifische Wärme:	0.1184	0.1184	0.1243	0.1349
Molekularwärme:	31.7	31.7	33.8	30.1.

H reduziert und schwärzt beim Glühen, H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 549); führt bei Weißglut schließlich in Nb_2O_4 [s. dieses] über. Delafontaine. — NH_3 verwandelt bei Weißglut teilweise in Niobnitrid [s. dieses]. H. Rose (*Ber. Berl. Akad.* **1859**, 12; *Pogg.* **111**, (1860) 426). – H_2S und CS_2 bilden bei Weißglut Nb_2OS_3. [Näheres s. dort.] H. Rose (*Pogg.* **111**, (1860) 193). Leitet man SO_2 über rotglühendes Nb_2O_5, so bilden sich zwar einige Tropfen Pyroschwefelsäure, jedoch wahrscheinlich nur durch die vorhandene Luft unter Vermittelung des feuerbeständigen Nb_2O_5-Pulvers, denn Nb_2O_5 verliert nicht an Gewicht. H. Rose (*Pogg.* **112**. (1861) 477). — Verflüchtigt sich in trocknem HCl vollständig (0.25 g in 3 Stunden). Roy D. Hall u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1389; *Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 197). [Näheres siehe unter Nb_2O_5,xHCl (S. 242)]. Beim Erhitzen mit S_2Cl_2 entsteht zunächst $NbOFl_3$, dann $NbCl_5$. [Näheres s. bei diesen (S. 237)]. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 292); Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1242); Balke u. E. F. Smith (a. a. O., 1640). Ein Gemenge von S_2Cl_2 und Cl liefert von 300° ab ein Gemisch von $NbCl_5$ und $NbOCl_3$ [s. diese]. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 564). PCl_5 gibt beim Erhitzen im geschlossenen luftfreien Rohr auf 180° bis 235° $NbCl_5$ [näheres s. dort] neben $POCl_3$. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 61). CCl_4-Dampf führt das erhitzte Nb_2O_5, auch in CO_2 und Cl, überwiegend in $NbOCl_3$ [s. dieses (S. 239)], wenig in $NbCl_5$ [s. dieses (S. 237)] über. Delafontaine u. Linebarger (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 532); Roy D. Hall u. E. F. Smith (a. a. O., 1394 bzw. 202). Der Angriff beginnt bei 210°. Demarçay (*Compt. rend.* **104**, 111; *J. B.* **1887**, 380); bei 215°. P. Camboulives (*Compt. rend.* **150**, (1910) 175). — Läßt sich durch oxydierende Mittel, wie durch Schmelzen mit KNO_3, mit $KClO_3$ und Na_2CO_3, mit Kalium-Natrium-

karbonat und Digerieren der Schmelze mit $KClO_3$ und HCl, nicht höher oxydieren. H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 549); Marignac. [S. a. bei Kaliumperniobat (S. 250).] — Schmilzt mit $KHSO_4$ [s. a. S. 179 u. 224], auch wenn es im Porzellanofen geglüht ist, leicht und vollständig zur blauen Fl., die beim Erkalten zuweilen kristallinisch gesteht. Rose. Schm. $KHSO_4$ schließt leicht auf. Beim Auskochen der Schmelze mit W. wird Niobsäure ausgeschieden; ein kleiner Teil (mehr als bei Ta) geht in Lsg. Landecker (a. a. O., 48); Weiss u. Landecker (a. a. O., 101). Schm. mit $(NH_4)HSO_4$ im Glaskolben zu einem dünnen Sirup, der bei ruhigem Erkalten zur durchsichtigen steifen M. gesteht, die bei längerem Stehen undurchsichtig wird. Durch Umrühren während des Erkaltens wird die M. sogleich kristallinisch und undurchsichtig. W. löst den klaren Sirup vollständig; die Lsg. scheidet beim Stehen Niobsäure teilweise, beim Erhitzen völlig ab. Rose. NH_4Cl bewirkt bei wiederholtem Glühen einen geringen Gewichtsverlust (wahrscheinlich durch B. von $NbOCl_3$), der stetig kleiner wird. H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 473). Geglühtes Nb_2O_5 wird von schm. Alkalihydroxyden und -karbonaten aufgeschlossen. F. Ott (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 8). [Vgl. a. Darst. (2) und (8) unter a) (S. 179 u. 200) und (8), (9) unter b) (S. 203 u. 204).] — Ll. in einem schm. Gemenge von 2 T. Na_2CO_3 und 1 T. Borax. Weiss u. Landecker (a. a. O., 82, 103). [Über die Boraxperle s. a. S. 213.] Greift bei Rotglut die Porzellanglasur nicht an. W. Muthmann, L. Weiss u. R. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 81). Die 10%ige Lsg. in amorphen Glasflüssen zeigt Brechung und Dispersion, die durch andere Stoffe in höherem Grade erzeugt werden können. A. Knop (*Ber.* **20**, (1887) 1347). — Geglühtes ist unl. in Alkalilaugen. Ott. H_2SO_2 färbt schwach gelb. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 52). Geglühtes löst sich kaum, ungeglühtes löst sich in h. konz. H_2SO_4 zum dicken klaren Sirup. Dieser ist ohne Trübung l. in k. W.; die Lsg. trübt sich beim Stehen und scheidet beim Kochen Nb völlig ab. H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 549). Geglühtes Nb_2O_5 ist unl. in HFl. R. F. Weinland u. L. Storz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 231); in HCl. Ott. Selbst stark geglühtes Nb_2O_5 ist vollkommen l. in konz. HFl, wenn auch nicht sofort. Pennington (a. a. O., 56).

b) *Wasserhaltig. Niobsäure.* — 1. Man zers. $NbOCl_3$ mit W. Die frisch bereitete Verb. zischt stark, wenn sie plötzlich mit W. in Berührung kommt, und bildet unter starker Wärmeentwicklung ein amorphes, sehr voluminöses Hydrat, das sich auch mit h. W. schwer auswaschen läßt. Durch allmähliches Anziehen von W. aus der Luft, bis kein HCl mehr entweicht, wird ein kristallinisches Hydrat erhalten, das leichter auswaschbar ist. H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 557). — 2. Man zers. $NbCl_5$ mit W. und kocht. Es bleiben kaum Spuren von Nb gelöst. Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**). Man zers. mit W. und digeriert mit Ammoniak. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 46). Man zers. durch verd. NH_3, säuert die Lsg. mit HNO_3 an und filtriert. Die letzten Spuren Chlorid sind außerordentlich schwer auszuwaschen. Balke u. Smith (a. a. O., 1646). — 3. Man fällt sd. wss. Alkaliniobat durch HCl. Hierbei scheint das Hydrat hartnäckig etwas HCl zurückzuhalten. H. Rose. Man schm. Nb_2O_5 mit dem doppelten Gewicht K_2CO_3, kocht die Schmelze mit W. aus, schm. das Unl. nochmals mit K_2CO_3, fällt die vereinigten und filtrierten Lsgg. durch HCl, wäscht die Niobsäure und bewahrt in breiartigem Zustand auf. R. F. Weinland u. L. Storz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 232). Man fällt mit verd. H_2SO_4. Santesson (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 52). — 4. Man schm. Nb_2O_5 mit $KHSO_4$ oder $(NH_4)HSO_4$ und behandelt die Schmelze mit W. Das mit $(NH_4)HSO_4$ erhaltene Hydrat ist weniger dicht als das mit $KHSO_4$ dargestellte und daher weniger leicht zu waschen. Indes hält letzteres hartnäckig H_2SO_4 zurück. Es wird daher noch feucht mit NH_3 (oder, weil dieses etwas löst, noch besser mit Na_2CO_3-Lsg.) gekocht, und dann mit verd. HCl oder (weil es leicht durchs Filter geht) mit sehr verd. NH_4Cl-Lsg. gewaschen. H. Rose (*Pogg.* **112**, (1861) 551; **113**, (1861) 109). Durch Kochen mit H_2SO_4 nie völlig auszufällen; der Nd. ist kaum

filtrierbar. Man stumpft besser die H_2SO_4 durch sehr geringen Überschuß von NH_3 ab und erwärmt; die Flocken setzen sich dann sehr schnell zu Boden, und die überstehende klare Fl. ist ausgezeichnet filtrierbar und abzunutschen. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 66). — 5. Man fällt durch NH_3 die Lsg. von Niobsäure in HCl, SANTESSON; $NbOFl_3$. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 193). — Die gefällte Verb. geht beim Waschen mit W., namentlich zuletzt, trübe durch das Filter; nicht bei Anwendung von $^1/_2$%ig. wss. NH_3. Muß sauer nachgewaschen werden, so ist verd., etwa 1%ige Essigsäure zu verwenden und (weil sonst das Filter brüchig wird) mit NH_3 enthaltendem Waschwasser nachzuspülen. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 67).

Weiß. D. (nach (1)) 4.303. Das nach (1) oder (3) dargestellte zeigt beim Rotglühen eine ähnliche Lichterscheinung wie Tantalsäure, das nach (4) keine. Enthält nach dem Trocknen bei 100° wechselnde Mengen Wasser. H. ROSE. Es gehen bei 150° 4.47, bei 200° 5.75, bei 300° 7.8% H_2O fort. MARIGNAC. ROSE (*Pogg.* **113**, (1861) 105) fand 6.05 bis 9.45% H_2O, jedoch in 28 Fällen nur drei Mal unter 7, zwei Mal über 9% (ber. für $3Nb_2O_5,4H_2O$ 8.22). SANTESSON fand in dem Prod. nach (5) 8.04 bis 8.41% H_2O, in dem nach (3) mit Hülfe von H_2SO_4 dargestellten [ob schwefelsäurefrei? JÖRGENSEN (*ds. Handb., 6. Aufl.* II, 2, 68)] 13.79 bis 14% (ber. für $Nb_2O_5,7H_2O$ 13.55%). — Verhältnismäßig ll. in Mineralsäuren; in HCl, HNO_3, H_2SO_4 in abnehmendem Maße; in H_2SiFl_6 spielend leicht. Unl. in Überchlorsäure und Phosphorsäure. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 67, 102). Ll. in konz. H_2SO_4; wird aus der mit demselben Vol. W. verd. Lsg. durch Kochen, bei Ggw. von gleich viel Titansäure jedoch erst durch Kochen der mit 5 bis 6 Vol. W. versetzten Lsg. wieder gefällt. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, (1871) 8). L. (auch geglüht) in h. konz. (2 T. 66grädige rauchende H_2SO_4 und 1 T. W.) H_2SO_4. Die Lsg. bleibt beim Eingießen in W. klar, trübt sich beim Stehen über Nacht und beim Kochen. Bei Ggw. von Ti ist der Nd. frei davon. [S. a. Tantalsäure und Titansäure.] Die Fällung ist nicht quantitativ. Auch wenn man die Lsg. in höchst gesättigte Lsgg. von K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$ gießt, bleibt ein Teil des Nb gelöst; beim Eingießen in konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. bleibt die Lsg. auch bei achttägigem Stehen klar. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 86). Unl. in verd. H_2SO_4, doch so nicht vom l. $Ti(OH)_4$ zu trennen, HALL u. SMITH; etwas l., weniger beim Kochen, mehr als Tantalsäure. In HNO_3 und HCl leichter l. als Tantalsäure. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102). Die stark schwefelsaure Lsg. wird durch SO_2 gefällt. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 72). L. in HFl zu $NbFl_5$, ROSE; spielend leicht. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102). — Swl. in k. höchst konz. HCl (wenn frisch gefällt, nur zu 1% Nb_2O_5), WEINLAND u. STORZ (a. a. O., 224); swl. in sd. HCl, wird aber durch diese Behandlung, MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 16), schon durch Hinstellen mit k. HCl, WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 92), wasserlöslich. Diese Lsg. wird durch Kochen allmählich, durch H_2SO_4 und Sulfate in der Kälte und besonders schnell beim Erhitzen fast vollständig gefällt, WÖHLER, nicht quantitativ. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 102). Swl. in höchst konz. HBr (höchstens 1.2% Nb_2O_5). Frisch gefällte Niobsäure löst sich auch in höchst konz. HJ, selbst wenn man in der Kälte noch HJ einleitet, nur in Spuren; wird hierbei oberflächlich reduziert; die entstehende schwarzbraune Färbung geht an feuchter Luft über Blau in Weiß (Niobsäure) über, WEINLAND u. STORZ (a. a. O., 226). — Frisch gefällt l. in Oxalsäure, Weinsäure und einem Gemenge beider. Die Lsg. in Oxalsäure wird durch die gewöhnlichen Reagentien gefällt, die in Weinsäure und in dem Gemenge nicht, auch nicht durch Ammoniumsulfid. WEISS u. LANDECKER (a. a. O., 70). [S. a. Nioboxalsäure.] KHC_2O_4 gibt mit der feuchten Niobsäure leicht beständige Lsgg. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1241). — Völlig l. in KOH-Lsg., WÖHLER, H. ROSE;

unl. in wss. NaOH, wird aber darin zu Natriumniobat, das sich nach dem Abgießen der NaOH-Lsg. in W. löst. L. in sd. Lsg. von Na_2CO_3, das nach (1) dargestellte reichlich und fast vollständig. H. Rose (*Pogg.* **113**, (1861) 109, 114). Die ganz frisch gefällte Säure ist ll. in NaOH, wird durch viel überschüssiges NaOH als Natriumniobat teilweise wieder ausgefällt; ll. in Na_2CO_3, auch in großem Überschuß, leichter als Tantalsäure; unl. in $NaHCO_3$ und in $(NH_4)_2CO_3$. Die Löslichkeit ist merklich geringer, wenn der Nd. mehr als einige Stunden, ohne mit Lsgg. bedeckt zu sein, bei Zimmertemp. gestanden hat; sie verschwindet nach Erwärmen auf 100°. Weiss u. Landecker (a. a. O., 69). — H_2O_2 [vgl. a. unter C.] begünstigt die Löslichkeit (auch der getrockneten, aber nicht der geglühten Verb.) in Säuren, NH_3, NH_4Cl, NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4; mehr als bei Titan- und bei Tantalsäure. Die Verb. ist aus diesen Lsgg. erst nach Zerstörung des H_2O_2 wieder fällbar. Weiss u. Landecker (a. a. O., 72). — Etwas l. in Ammoniumsulfid, namentlich (bis zu etwa 2%) bei langem Digerieren der feuchten Verb. in der Wärme. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 40). — Ammoniumsalicylat gibt [vgl. S. 205] eine unl. gelbe Adsorptionsverb. (Unterschied von Ti.) H. Lange (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 27). — [Weitere Eigenschaften s. S. 213 und 214.]

c) *Kolloid.* — Mit HCl gekochte Niobsäure ist nach dem Abgießen des HCl l. in Wasser. Marignac; Wöhler. Die Lsg. enthielt 7% Nb_2O_5. Weinland u. Storz (a. a. O., 230, 232).

d) *Niobate.* — Niobsäure gleich etwa der Kieselsäure; ist stärker sauer als Titansäure. Weinland u. Storz. — Zur Darst. der Alkaliniobate schm. man Nb_2O_5 oder $Nb(OH)_5$ mit Alkalihydroxyd oder -karbonat. Rose. Die Natur der Verbb. hängt teilweise von dem Verhältnis Nb_2O_5 : Alkalikarbonat ab. Bei zu kleiner Menge Karbonat werden unl. saure Niobate gebildet. Reichliche Mengen K_2CO_3, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3 liefern völlig klare Schmelzen, völlig l. in wenig W. Na_2CO_3 gibt keine klare Schmelze; das Niobat ist unl. bei Überschuß an Na_2CO_3, l. in reinem Wasser. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1650). — In den natürlichen Niobaten ist das O-Verhältnis der Base zu dem der Säure meist 1 : 5, jedoch scheinen auch die Verhältnisse 2 : 5 und 3 : 5 nicht selten vorzukommen [s. S. 194 ff.]. — Die Alkaliniobate sollen nach Bedford (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1216) im Verhältnis $7R_2O : 6Nb_2O_5$ die einzig beständigen sein. — Niobsäure kann l. saure Salze bilden. F. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 60). — [Man kann die Verbb. $R''O,Nb_2O_5$ als Meta-, $2R''O.Nb_2O_5$ als Pyro-, $3R''O.Nb_2O_5$ als Orthoniobate bezeichnen.] Der O ist [vgl. $NbOCl_3$ und später] durch Cl und Br unvollständig ersetzbar: *halogenierte Niobate.* R. F. Weinland u. L. Storz (a. a. O., 224). — [Verhalten der Niobate siehe S. 214.]

C. *Perniobsäuren.* a) $HNbO_4.nH_2O$. α) *Gewöhnliche.* — 1. Durch Zersetzen von $K_4Nb_2O_{11}.3H_2O$ mit verd. H_2SO_4. Der flockige Nd. wird, nach Entfernen des Überschusses an H_2SO_4 und K_2SO_4 durch Dialyse und Konzentrieren auf dem Wasserbade, über H_2SO_4 getrocknet. Melikoff u. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 341). — 2. Durch Einw. von H_2O_2 auf Fluorniobate. Piccini. [S. bei Nb und Fl.] — 3. Elektrolysiert man eine Lsg. von $NbCl_5$ in 80%ig. H_2SO_4 [vgl. S. 220] mit Diaphragma, so wandert Nb an die Anode und wird hier durch O_3 (aus der verd. H_2SO_4 im Anodenraum) oxydiert. Die Analyse der orangegelben Lsg. ergibt Nb : O = 1 : 3, aktiver O : Gesamt-O = 23 : 181. Ott (*Dissert.*, 23 u. 33). — Gelbes amorphes Pulver. Bei 100° zers. unter Farbenänderung. Beständiger als die Pervanadin- und Perstickstoffsäure. Unl. in W. Verd. H_2SO_4 wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht ein, zers. beim Erwärmen unter B. von H_2O_2. Konz.

H_2SO_4 entwickelt ozonisierten Sauerstoff. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY. Hydroxylamin fällt beim Kochen, nicht quantitativ. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 89). — Gef. 71.5% Nb_2O_5, 8.2 O (aktiv), 20.3 H_2O. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.

β) *Kolloide.* — 1. Man löst $K_4Nb_2O_{11},3H_2O$ in wenig W., setzt allmählich unter Abkühlen verd. H_2SO_4 hinzu und entfernt Spuren von H_2O_2 und H_2SO_4 durch Dialyse. — 2. Durch Behandeln von Niobsäure mit 30%ig. H_2O_2 und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Die gelatinöse gelbe Perniobsäure geht durch Behandeln in der Kälte mit konz. H_2O_2 allmählich in ein Hydrosol über. Überschüssiges H_2O_2 wird im Dialysator entfernt. — Die Lsg. nach (1) zeigt im reflektierten Licht gelbe, im durchgehenden milchige Farbe. Reagiert sauer. Die konz. Lsg. geht durch Elektrolyte oder längeres Stehen in ein Gel über. Nach (2) mit denselben Eigenschaften. Hat die Konsistenz des Glycerins. Geht bei Gelbildung in eine kleisterartige gelbe M. über. — Entwickelt beim Stehen an der Luft O, dagegen mit konz. H_2SO_4 kein H_2O_2. HCl entwickelt Cl. — Gef. aktiver O : $HNbO_3$ = 1:1.062 nach (1) und 1:1.12 nach (2). MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 457; *C.-B.* **1903**, II, 485).

b) $Nb(OH)_6$. *Bzw.* $Nb_2O_5,H_2O_2,5H_2O$. *„Gelbe Niobsäure."* — Man zers. Kaliumniobperoxyfluorid mit H_2SO_4, dampft deren Überschuß ab, zieht mit sd. W. aus, wäscht das Hydrat wiederholt mit sd. W., trocknet an der Luft und kocht einige Minuten lang mit etwa 20 ccm konz. HCl, bis alle Klumpen verschwunden sind. Dann wird mit W. stark verd., die Lsg. filtriert und ein gleiches Vol. 3%ig. H_2O_2 hinzugefügt. Die Lsg. färbt sich gelb und scheidet schon nach wenigen Minuten einen Nd. ab. Man läßt über Nacht stehen, wäscht den Nd. mit k. W. aus und trocknet an der Luft. H_2O_2 fällt etwa 1/4 der in Lsg. befindlichen Nb_2O_5. Gewinnt man den Rest wieder und löst in HCl, so fällt H_2O_2 eine neue Menge der Verb. — [S. a. unter c).] — Gelb. Die Farbe der höheren Peroxyde scheint dem Nb charakteristisch zu sein [vgl. das Kaliumsalz] und ist nicht der Anwesenheit von Ti zuzuschreiben. Verliert beim Glühen O und H_2O und wird weiß. Wird durch NH_3 erst gefällt, wenn H_2O_2 völlig zerstört ist. — Gef. 67.71% Nb_2O_5, 3.95 akt. O. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 209; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1400).

c) *Perniobate.* — Die Alkaliperniobate R_3NbO_8 werden erhalten durch Zusatz von überschüssigem H_2O_2 zu Niobat-Lsgg., die einen Überschuß von Alkalihydroxyd oder -karbonat aufweisen, Zusatz des gleichen Vol. A., Absaugen und Waschen mit A. und Ae. [Über die Darst. nach MELIKOFF u. PISSARJEWSKY siehe unter Nb und K.] — Weiße Pulver. Das Rb- und namentlich das Cs-Salz wird an der Luft merklich dunkel. Sonst unzers. an der Luft und beim Lösen in w. W. Beim Kochen der wss. Lsg. entweicht O; beim Glühen der aktive (die Hälfte des gesamten). In der Lsg. gibt H_2SO_4 keinen Nd.; beim Kochen entweicht ein Teil des aktiven O und fällt ein gelber Nd. (wahrscheinlich Niobperhydroxyd). Cl. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1656).

Die Doppelsalze mit Ca und Mg werden durch Zusatz einer starken neutralen oder schwach alkal. Lsg. ihrer Chloride zu der 50° w. Lsg. der Alkaliperniobate in wenig W. und Kristallisieren, bei den Rb- und Cs-Salzen unter Zusatz von etwas A., erhalten. Man wäscht mit A. und Ae. — Kristallinisch. Die Ca-Salze sind wl. in W., die Mg-Salze leichter, aber weniger als die Alkaliperniobate, ohne Zersetzung. BALKE u. SMITH (a. a. O., 1659).

NIOB UND STICKSTOFF.

A. *Niobnitride.* — [Vgl. a. das chemische Verhalten des Nb (S. 212).]

a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Nb_2O_5 geht in trocknem NH_3 bei Weißglut teilweise in Niobnitrid über. Dabei entwickeln sich nur 14.32% des O des Nb_2O_5 als H_2O. H. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1859**, 12; *Pogg.* **111**, (1860) 426, 429). Der Gewichtsverlust bei lebhafter Rotglut ist wesentlich größer als der von ROSE gef. A. JOLY (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 154). — 2. $NbOCl_3$ erhitzt sich in trocknem NH_3 und wird gelb. Beim Erhitzen bilden sich sogleich (leichter als beim $TaCl_5$ und $NbCl_5$) NH_4Cl, W. und Niobnitrid. Läuft durch das Filter, wenn NH_4Cl ausgewaschen ist, nicht bei Zugabe von etwas A. — Tiefschwarzes Pulver. Leitet die Elektrizität. Oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft unter starkem Erglühen. Das nach (2) erhaltene entwickelt mit schm. KOH viel NH_3. Wird durch HNO_3 und Königswasser auch beim Kochen nicht angegriffen, durch HFl mit HNO_3 schon in der Kälte. H. ROSE. Zeigt alle Eigenschaften eines mit Nb_2O_5 gemengten Nitrids. JOLY. — [S. a. Nb, C und N.]

b) Nb_3N_5. — 1. Trocknes NH_3-Gas wird in die äth. Lsg von $NbCl_5$ geleitet. Aus dem schweren Nd. der wahrscheinlich aus Nb_3N_5 und NH_4Cl besteht, wird letzteres mit W. ausgewaschen. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 203; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1395). — 2. Man erhitzt fein gepulvertes Nb in völlig reinem N lange (bei Anwendung von 100 mg Nb 20 bis 25 Std.) auf helle Rotglut. Will man einigermaßen brauchbare Werte erhalten, so muß N aus $NaNO_2$ und NH_4Cl dargestellt, mit saurem $FeSO_4$ gewaschen, mit konz. H_2SO_4 getrocknet und (zur völligen Entfernung von O und von Stickoxyden) über glühenden Eisendraht und glühende Kupferspiralen geleitet werden. Man erhitzt im Verbrennungsrohr im Porzellanschiffchen oder im Platinfolienofen von Heraeus, der eine innen glasierte Porzellanröhre mit Schiffchen aufnimmt, die mit starkem Platindraht (zur Verhütung des Anschmelzens) umwickelt sind. In letzterem Falle kann im Rohr ein kleiner Überdruck mit Hilfe eines am Schlusse des Systems angebrachten Quetschhahns aufrecht erhalten werden. Hinter das Rohr werden noch zwei mit N gefüllte Flaschen geschaltet. Die Aufnahme von N ist bei 1200° und 1300° geringer als bei 1000°; sie beginnt schon bei dunkler Rotglut und erfolgt ohne Aufglühen. — Samtschwarzes Pulver. Luftbeständig. Beim Erhitzen entsteht unter Aufglühen Nb_2O_5. Wird durch $PbCrO_4$ auch bei sehr hohen Tempp. nicht oxydiert. Sd. W. wirkt nicht. Wird nur von den Säuren angegriffen, die Nb lösen können [s. S. 212], nicht von HNO_3, konz. H_2SO_4, sd. HCl. Sd. wss. KOH wirkt nicht ein, schm. KOH zers. bei beginnender Rotglut unter Entw. von NH_3 (und N?). W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 92). — Verbindet sich mit Niobcarbid. ST. CLAIRE DEVILLE; JOLY. [Näheres unter Nb und C.] — Aufnahme nach 25 Stdn. im Verbrennungsrohr: 0.0172 und 0.0684 g bei 0.0650 und 0.2668 g Nb; daraus ber. Nb : N = 3 : 5.32 und 3 : 5.01. Aufgenommen im Widerstandsofen bei 1000° nach 31 Stdn. 20.8% N. Gef. im Eudiometer 0.01959 und 0.0102 g N aus 0.0924 und 0.0502 g Nb_3N_5 (ber. nach der Gewichtszunahme bei der Darst. 0.0157 und 0.00865). [Tabelle über Aufnahme von N in verschiedenen Zeiträumen sowie Analysenmethode im Original.] MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH.

B. *Ammoniumniobat.* — Aus Alkaliniobaten und Ammoniumsalzen. [Näheres S. 215.]

C. *Hydroxylaminniobate.* a) $5NH_3O,Nb_2O_5,2H_2O$. — Entsteht häufig bei der Darst. von b). — Ähnliches Verhalten. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 473).

b) $3NH_3O.HNbO_3$. — Bei mehrtägigem Digerieren von $4K_2O,3Nb_2O_5,16H_2O$ mit starkem wss. NH_3 und $NH_3O.HCl$, Waschen mit NH_3-W., A. und Ae. und einstündigem Trocknen in der Luftleere über H_2SO_4. — Weißes Pulver. Explodiert beim Erhitzen im Rohr. Wl. in W. Beim Digerieren mit W. bei gewöhnlicher Temp. geht etwas $NH_3O.HCl$ und wenig Nb_2O_5 in Lsg. HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER.

	a) Berechnet	Hofmann u. Kohlschütter Gefunden	b) Berechnet	Hofmann u. Kohlschütter Gefunden
Nb	40.25	40.23	39.05	39.82
N	14.98	14.71	17.35	16.89

NIOB UND SCHWEFEL.

A. *Niobsulfide.* — [Vgl. auch das chemische Verhalten des Nb (S. 212).]

a) NbS_2 (?). — 1. Aus Nb und S erhält man ähnlich wie beim Selenid ein Sulfid mit denselben Eigenschaften. Von Bolton (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 148). — 2. Niobhydrid verbrennt beim Erhitzen im Schwefeldampf unter Feuererscheinung zu schwarzem feuerfestem Sulfid. Krüss u. Nilson (*Ber.* **20**, (1887) 1691). — 3. Beim Glühen von Nb_2O_5 im H_2S-Strome wird ein braunes Prod. gewonnen, das beim Rösten unter Entw. von SO_2 wieder weiß wird. — 4. Tiefschwarze Präparate werden erhalten, wenn man über reines Nb_2O_5 bei hellster Rotglut mit CS_2 beladenen H_2S leitet. Nach Abkühlung wird oft mit CS_2 extrahiert und in der Luftleere über H_2SO_4 getrocknet. — Gef. im Mittel 37.1% S. Der Wert ergänzt sich mit dem für Nb zu 99.1 bis 99.5% sodaß, kein wesentlicher Gehalt an O vorhanden ist. Der Befund wird erhärtet durch vorsichtiges Chlorieren, wobei rein gelbes flüchtiges $NbCl_5$ entsteht. — Eine annehmbare Formel läßt sich nicht ber., doch ist NbS_2 wahrscheinlich. [S. a. Fittig (*Grundl. anorg. Chem.* **1871**, 448).] — Die abweichenden Analysenzahlen (zu wenig S), sind durch die Unbeständigkeit der Verb. bei höherer Temp. bedingt, die schon bei der B. unter Abdestillation von S zerfällt. [S. a. Verhalten von TaS_2 in der Hitze.] Die Prodd. sind als Gemische von einem noch unbekannten Niobsulfide (etwa NbS_2 oder Nb_2S_5) mit einem niedrigeren Sulfide aufzufassen. Biltz u. Gonder (*Ber.* **40**, (1907) 4963).

b) Nb_2S_5 [?]. — Läßt sich vielleicht darstellen [vgl. unter Nb, K und S]. F. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 82).

B. *Nioboxysulfid* (?). — 1. Nb_2O_5 wird durch H_2S bei Weißglut unter B. von Oxysulfid, H_2O und S, jedoch schwer vollständig, zers. Ebenso verhalten sich auch Natriumniobat bei Rotglut und darunter, sowie ein Gemenge von Nb_2O_5 und Na_2CO_3 bei Rotglut. Die schwarzen Massen hinterlassen beim Ausziehen mit W. Krystallflitter von Oxysulfid neben nicht unerheblichen Mengen von saurem Natriumniobat. — 2. Man leitet über weißglühendes Nb_2O_5 (aus $NbOCl_3$) 4 Stunden CS_2-Dampf mittels trockenem CO_2 und läßt im CO_2-Strom erkalten. 100 T. Nb_2O_5 geben 111 T. Oxysulfid (ber. für Nb_2OS_3: 111.94). — 3. Man nimmt statt CO_2 bei (2) trocknen H_2S. 100 T. Nb_2O_5 geben 110.3 und nach wiederholter Behandlung 110 T. Oxysulfid. Unmittelbar aus Columbiten dargestelltes Nb_2O_5 lieferte in 8 Verss. nach (2) und (3) 108.6 bis 112.6% Oxysulfid. — 4. Man erhitzt $NbOCl_3$ in trockenem H_2S unter seinem Verflüchtigungspunkt. In der Kälte findet keine Einw. statt. Die Gleichung $2NbOCl_3 + 4H_2S = Nb_2OS_3 + H_2O + 6HCl + S$ erfordert 4.16% H_2O; Rose fand 6.43%, gibt aber zu, daß durch verschiedene Umstände, zu denen wohl noch die Ggw. von viel HCl gezählt werden kann, die Best. viel zu hoch ausfiel. Jörgensen (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 72). — Nach (1) tiefschwarze glänzende Kristallflitter; nach (2) schwarz, stellenweise bronzefarben, deutlich kristallinisch; nach (3) blauschwarz; nach (4) schwarz, voluminös-wollig wie das Oxychlorid, aus dem es entstand. Nimmt beim Reiben im Achatmörser starken Stahlglanz, nie Messingglanz an. Guter Leiter der Elektrizität. Verliert bei langem Erhitzen auf Rotglut in H nahezu $^1/_3$ des S (gef. nach (2) 9.98%; ber. 10.67). — Verbrennt an der Luft mit Schwefelflamme zu SO_2 und Nb_2O_5. Das nach (2) dargestellte liefert dabei die ursprüngliche Menge Nb_2O_5. Überzieht sich (nach (4) erhalten) in Cl schon in der Kälte mit gelbem $NbCl_5$, jedoch nicht so leicht wie Tantalsulfid; beim Erwärmen ist die Zers. vollständig. — Die folgenden Angaben beziehen sich auf das

unmittelbar aus Columbitsäure dargestellte Oxysulfid: Kochende HCl greift nicht an. HNO_3 verwandelt beim Erhitzen langsam in Nb_2O_5, ebenso Königswasser. Verd. H_2SO_4 greift auch beim Erhitzen nicht an; dampft man ab, bis H_2SO_4 sich teilweise verflüchtigt, so bleibt weiße Niobschwefelsäure, die klar in W. l. und durch Erhitzen der Lsg. fällbar ist. — HFl löst selbst beim Erhitzen schwer. — J wirkt beim Kochen mit W. nicht ein. Läßt sich mit trockenem J zusammenschmelzen; aber das J läßt sich von unverändertem Oxysulfid vollständig wieder absublimieren. — Kochendes wss. K_2S wirkt nicht ein. Schm. KOH zers. zu K_2S und Kaliumniobat, ebenso ein Gemenge von S und K_2CO_3, ohne B. eines Sulfosalzes. H. Rose (*Pogg.* **111**, (1860) 193).

Gef. nach (2): 63.2% Nb, nach (3): 63.43, nach (4): 61.95, 62.57, 63.60 und 61.90% Nb, Rose; nach (2): 64.3% Nb, Hermann (*J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 393); nach (4): 32.75% S. Rose (ber. 62.67 Nb, 32.00 S). — Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**) erkannte den O-Gehalt dieser Verb., den Rose für unwesentlich angesehen hatte. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **27**, (1866) 173) schlug die Formel $Nb_2O_2S_3$ vor, die jedoch die B. von etwa 118 T. Oxysulfid aus 100 T. Nb_2O_5 fordert, während nur höchstens 113.3 T. erhalten wurden. Rammelsberg (*J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 95) gibt der Formel NbOS oder $Nb_7O_7S_8$ den Vorzug, die 106 und 109.4 T. Oxysulfid auf 100 T. Nb_2O_5 und 22.54 bzw. 24.96% S in dem Oxysulfid erfordert. Wahrscheinlich übersah er die einzige S-Best. von Rose. — Die Prodd. sind identisch mit den nach A, a) erhaltenen und als Gemisch von NbS_2 oder Nb_2S_5 mit Nb oder einem niedrigeren Sulfide aufzufassen. Die Existenz eines Oxysulfids ist zweifelhaft. Biltz u. Gonder. Rose's Analysen [nach (2) und (3)] sind nicht verläßlich, da er nur Nb_2O_5, nicht S bestimmte, und Nb_2O_5 wahrscheinlich Ta enthielt. Die Zus. liegt [vgl. unter K, Nb und S] wahrscheinlich zwischen $Nb_2O_2S_3$ und Nb_2OS_4. Rammelsbergs Formel ist unbrauchbar. Russ. In Analogie mit TaS_2 ist die Formel NbS_2 wahrscheinlich. H. Biltz u. C. Kirchner (*Ber.* **43**, (1910) 1645).

C. *Niobsulfate.* — [Vgl. a. S. 220 u. 221.] — Bisher nicht isoliert. — a) *Verbindung der Nb_2O_3-Stufe.* — Elektrolysiert man die unter E.) [S. 233] erwähnte Lsg. von $NbCl_5$ in H_2SO_4 mit Bleikathode, so sinkt das Eigenpotential von —0.51 Volt bei Stromschluß sofort stark (nach 15 Min. —0.167 Volt) und erreicht nach mehrstündiger Vers.-Dauer den konstanten Wert +0.075. Das Kathodenpotential steigt bei 0.1 Amp./qdm in $7^1/_4$ Stdn. auf 0.560 Volt, bei 0.5 Amp. in $4^1/_2$ Stdn. auf 0.610. Die Stromausbeute erreicht bei 0.1 Amp. in 2 Stdn. den Höchstwert von 85.2%, sinkt langsam in weiteren 2 Stdn. auf 63.3%, dann schneller in weiteren je 2 Stdn. auf 38.8% und 5.5%, und wird Null nach zusammen $8^1/_4$ Stdn. Bei 0.5 Amp. wird der Höchstwert von 64.8% in 15 Min. erreicht; nach 3 Stdn. ist die Stromausbeute nur noch 21.9%, nach $5^1/_4$ Stdn. Null. Die völlige Reduktion von 150 ccm Lsg. mit 1% Nb erfordert bei 0.1 Amp. 0.8 Amp.-Stdn., bei 0.5 Amp. 3 Amp.-Stdn. Durch die höhere Stromdichte wird im Anodenraum die B. von Überniobsäure begünstigt, die in den Kathodenraum diffundiert. Das Pb wirkt außer durch seine hohe Überspannung auch katalytisch. Ist die Bleielektrode verunreinigt, so wird die Lsg. violett, nicht braun. Sie wird vor Benutzung zweckmäßig erst in H_2SO_4, D. 1.2, mit einer Schicht PbO_2 (0,04 Amp./qdm) bedeckt, und dieses in frischer H_2SO_4 reduziert. — Rotbraune Lsg. ohne blauvioletten Stich. Oxydiert sich an der Luft langsam zur farblosen Lsg. des fünfwertigen Nb. Beim Erwärmen sofort zersetzt. NH_3 oder NaOH fällen dunkelbraune Flocken, die an der Luft zu weißer Niobsäure werden. $(NH_4)_2S$ gibt einen schmutziggrünen Nd., $HClO_4$ grüne Färbung, KCN violette, Oxalsäure tief dunkelblaue. Entwickelt mit platiniertem Platin H. Reduziert Chromate zu Chromi-Verbb., Salze des Cu, Ag, Hg zu Metall. — 10 ccm Lsg. enthalten 0.0417 g Nb_2O_5 oder 0.0292 g Nb und verbrauchen 0.0050 g O zur Oxydation, sodaß der Oxydationsstufe 0.0075 g O entsprechen, woraus sich die empirische Zus. Nb_2O_3 ergibt. F. Ott (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 27).

b) *Verbindung der Nb_3O_7-Stufe.* — Man elektrolysiert wie unter a) mit blanker Platinkathode, die mit NHO_3, dann mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 ausgekocht, mit W. abgespült und geglüht worden ist. Die Lsg. wird nach einigen Minuten tief blau. Das Eigenpotential steigt von —0.482 auf —0.032 Volt; das Kathodenpotential beträgt bei 1 Amp./qdm 0.278 Volt, bei 3 Amp. 0.338. Die Stromausbeute wird Null nach $9^1/_4$ Stdn. bei 1 Amp., nach $4^1/_2$ Stdn. bei 3 Amp.; sie hat bei 1 Amp. einen Höchstwert von 45%, bei 3 Amp. von 15%. — Tiefblaue Fl. Geht mit Begierde in Verbb. des fünfwertigen Nb über. NH_3 gibt einen schmutzig grünen Nd., der durch Oxydation bald weiß wird. Platiniertes Pt entwickelt keinen H. Reduziert nicht Chromate, Cu- und Silbersalze. — 10 ccm Lsg. enthalten 0.0943 g Nb_2O_5 oder 0.0660 g Nb und verbrauchen 0.0004 g O zur Oxydation, sodaß der Oxydationsstufe 0.02785 g O entsprechen, woraus sich die empirische Zus. $Nb_3O_7 = NbO_2, Nb_2O_5$ ergibt. Ott (*Dissert.*, 23).

c) *Verbindungen der Nb_2O_5-Stufe.* — S. unter D).

D. *Niobschwefelsäuren.* — 1. Beim Lösen von B.) in Königswasser. — 2. Beim Abdampfen von B.) mit H_2SO_4. — 3. Beim Schmelzen von Nb_2O_5 oder der Niobate mit $KHSO_4$ und Ausziehen mit Wasser. H. Rose. — 4. Durch Fällung einer wss. Lsg. des $NbOCl_3$ mit Na_2SO_4. — Weiße undurchsichtige Klumpen. Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**). — 5. Die verdampfte Lsg. von B.) in H_2SO_4 gibt bei 340° Nb_2O_5,SO_3, bzw. $O_2Nb.SO_4.NbO_2$ (Gewichtsverlust beim Glühen von 6.5893 g 0.0491; daraus ber. 77.49% Nb_2O_5, 22.51 SO_3), bei 420° bis 430° $2Nb_2O_5,SO_3$ (Glühverlust von 6.5642 g: 0.0240 g, daraus ber. 87.56% Nb_2O_5, 12.44 SO_3). Geisow (*Dissert.*, 29).

E. *Ammoniumniobsulfat.* $(NH_4)_2SO_4,Nb_2(SO_4)_3,H_2SO_4,6H_2O$. — Salz der komplexen Niobschwefelsäure mit $Nb^{\cdots}$. — Man elektrolysiert eine Lsg. von 4.5 g $NbCl_5$ in 120 ccm h. konz. H_2SO_4, die nach dem Erkalten mit W. vorsichtig auf 150 ccm verd. ist (in Lsg. 1% Nb, 80% H_2SO_4) mit Bleikathode (Anode Pt in verd. H_2SO_4) und Diaphragma bis zur vollständigen Reduktion von Nb_2O_5 zu Nb_2O_3 [vgl. S. 221], gibt 10 g $(NH_4)_2SO_4$ zu und elektrolysiert weiter, bis sich dieses gelöst hat, bringt die Fl. in einen mit CO_2 gefüllten Vakuumexsikkator [vgl. bei $Nb_2(OH)_2Cl_4,5H_2O$ (S. 239)], evakuiert sehr weitgehend, läßt mehrere Stunden an einem kühlen Orte stehen, dekantiert von der Mutterlauge und befreit von ihr und wäscht an der Saugpumpe in CO_2-Atmosphäre. Dazu wird die Verb. unter ständigem Zuströmen von CO_2 in eine mit CO_2 gefüllte Thonzelle gegeben, die mit Gummidichtung in der oberen weiten Öffnung eines an den Tubus der Saugflasche luftdicht angesetzten Vorstoßes sitzt. Man setzt auf die Thonzelle einen zweiten Vorstoß gasdicht auf und verbindet dessen Rohrende mit einem CO_2-Apparat, saugt die Mutterlauge ab, nimmt den oberen Vorstoß für einen Augenblick herunter, wäscht die Verb. mit 80%ig. H_2SO_4, mit abs. A. und mit Ae., setzt den Vorstoß wieder auf und evakuiert noch kurze Zeit. Man trocknet völlig auf einem Thonteller über P_2O_5. — Rotbraunes Pulver. An trockner Luft längere Zeit haltbar. L. in W. mit brauner Farbe, die durch Oxydation schnell blau, grün und schließlich farblos wird. NH_3 und HCl färben sofort blau. Nahezu unl. in abs. A. und Ae.; zl. in wasserhaltigem A. — Gef. 4.18 u. 4.20% NH_4, 23.29 u. 23.25 Nb, 59.37 u. 59.40 SO_4. Durch Titration mit $KMnO_4$ zur Oxydation von 0.3521 g der Verb. 0.0140 g O ermittelt; also in der Verb. auf 23.26% Nb 5.97 O, demnach Nb : O = 1 : 1.5. Ott (*Dissert.*, 67).

NIOB UND SELEN.

Niobselenid. — Man erhitzt die Mischung aeq. Mengen von Nb und Se unter einer Decke von KCl. Starkes Aufglühen. — Schwarz, spröde. Riecht an der Luft nach H_2Se. Von Bolton (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 148).

NIOB UND FLUOR.

A. *Niobfluorid.* $NbFl_5$. — [Vgl. a. das chemische Verhalten des Nb (S. 212).] — 1. Niobsäure löst sich schon in der Kälte sehr leicht in HFl, besonders in rauchender, aber auch die sehr konz. Lsg. scheidet nach 24 Stunden keine Kristalle ab. Beim Erhitzen entweicht HFl. Die behutsam zur Trockne abgedampfte M. stößt beim stärkeren Erhitzen und beim Glühen unter starkem Verknistern dicke weiße Dämpfe von Fluorid aus, endlich aber bleibt Niobsäure von etwas blättrigem Gefüge zurück. Geglühtes Nb_2O_5 löst sich nicht in HFl, verbindet sich jedoch teilweise damit, sodaß, wenn man zur Trockne abdampft und mit W. behandelt, die Fl. beim Filtrieren milchig durchläuft, und beim Glühen der getrockneten M. weiße Nb und Fl enthaltende Dämpfe entstehen. Bei Zusatz von H_2SO_4 kann Nb_2O_5 hierbei $^1/_{30}$ an Gew. verlieren. Destilliert man geglühtes Nb_2O_5 mit HFl und leitet die Dämpfe in W., so nimmt dieses keine Niobsäure auf, auch wenn man den Retorteninhalt zur Trockne destilliert. Übergießt man geglühtes Nb_2O_5 in einer Platinretorte mit rauchender HFl und versetzt mit konz. H_2SO_4, so entweichen auch

ohne äußere Erhitzung Dämpfe von Fluorid oder Oxyfluorid, die beim Einleiten in W. Niobsäure abscheiden. Erhitzt man die Retorte, so destilliert nur HFl über. H. Rose (*Pogg.* **108**, (1859) 465). — 2. Beim Erhitzen von Nb in Fl auf 250° destilliert $NbFl_5$. Man bringt nach dem Goldschmidt'schen Verf. erhaltenes grob gestoßenes Nb mit etwa 3 % Al in ein einseitig zu einer Röhre von 0.5 cm Durchmesser verengtes Platinrohr von 25 cm Länge und 1.2 cm Durchmesser [Apparat im Original], leitet durch leichtes Erwärmen der Mitte des Rohres, wo das Nb sich befindet, die Rk. ein (ihren Stillstand erkennt man am freiwilligen Erkalten des Platinrohres) und hält sie dauernd im Gang durch Erwärmen des mittleren Teils des Rohres, der sich in einem Asbestkasten befindet, auf 250°. $AlFl_3$ bleibt im Schiffchen zurück. Man reinigt von beigemengtem $PtFl_4$ durch langsame Dest. in der Luftleere bei 100° bis 110°. — Farblose stark lichtbrechende, anscheinend monokline Kristalle, die im polarisierten Licht Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen. Schmp. 72° bis 73°. Sdp. 236°. Sehr hygroskopisch, zerfließt sofort an der Luft. Ll. in W. Aus der Lsg. fällen NaOH und NH_3 Niobsäure. Letztere scheidet sich auch beim Eindampfen mit verd. H_2SO_4 aus. Ruff u. Zedner (*Ber.* **42**, (1909) 493).

		Ruff u. Zedner	
Nb	49.5	49.4	49.7
Fl	50.5	49.6	
$NbFl_5$	100.00	99.0	

Bildet *Doppelfluoride.* — Bei Zusatz von Metallfluoriden zu der Lsg. von Niobsäure in HFl bilden sich gewöhnlich Doppelverbb. von Metallfluorid mit $NbOFl_3$, nur bei Ggw. von viel konz. HFl Doppelfluoride. Marignac. Saure Doppelsalze erhält man durch Auflösen von Karbonaten und von Niobsäure in konz. HFl. Santesson (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 53).

B. *Nioboxyfluoride.* a) $NbOFl_3$. — Man hält ein Gemenge von Nb_2O_5 und $CaFl_2$ in einem HCl-Strom bei Rotglut längere Zeit im Schmelzen. — Kleine Kristalle, die auf polarisiertes Licht einwirken. Eigenschaften sonst ähnlich dem Zirkoniumfluorid [S. 28]. Joly (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1266).

b) NbO_2Fl. — Nur in Verb. mit KFl [siehe $2KFl,3NbO_2Fl$] bekannt.

C. *Ammoniumnioboxyfluoride.* — Klettern sehr leicht an den Gefäßwänden empor. Marignac.

a) $(NH_4)NbOFl_4$. Aus der Mutterlauge von b) bei sehr großem Überschuß von $NbOFl_3$. — Kombination zweier Pinakoide {100} und {010} zu einem rechtwinkligen Prisma mit flacher pseudotetragonaler Pyramide; an der horizontalen Kante Pinakoid-Pyramide etwa 85°. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906** I, 573).] Verliert nichts bei 150°. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 38).

b) $(NH_4)_5Nb_3O_3Fl_{14},H_2O$. — Bei überschüssigem $NbOFl_3$. — Dem Kaliumsalz sehr ähnlich, aber entschieden hexagonal. a:c = 1:0.4575. Kurze Prismen von m{$10\bar{1}0$}, am Ende meist x{$11\bar{2}2$}, seltener c{0001}. ($11\bar{2}2$):($2\bar{1}\bar{1}2$) = 24° 1'; ($11\bar{2}2$):($\bar{2}112$) = *42° 14'; ($11\bar{2}2$):($\bar{1}\bar{1}22$) = 49° 10'. Marignac. Vielleicht polysynthetischer Aufbau aus monoklinen Einheiten, da das analoge Kaliumsalz pseudohexagonale Verwachsungen monokliner Kristalle bildet. P. Groth (a. a. O., 572 u. 579). Bei 100° entweicht das H_2O nur unvollständig, sehr langsam und von sauren Dämpfen begleitet. Verliert beim Glühen mit CaO 20.83 % (ber. 21.02). Marignac.

a)		Marignac
NH_4	8.82	8.50
Nb	46.08	46.10
O	7.84	
Fl	37.26	
NH_4NbOFl_4	100.00	

b)		Marignac	
NH_4	12.78	12.29	12.5
Nb	40.06	39.85	40.12
O	6.82		
Fl	37.78	38.80	
H_2O	2.56	2.96	
$(NH_4)_5Nb_3O_3Fl_{14},H_2O$	100.00		

c) $(NH_4)_2NbOFl_5$. — $[Nb^{O}_{Fl_5}](NH_4)_2$ nach WERNER (*Neuere Anschauungen* **1905**, 81). — Das gewöhnlichste dieser Salze. — Aus NH_4Fl und der Lsg. von $Nb(OH)_5$ in HFl. — Dem K_2NbOFl_5,H_2O ähnlich, jedoch nicht mit diesem, sondern mit $(NH_4)_2WO_2Fl_4$ isomorph. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4184 : 1 : 1.0058. Rechtwinklige Tafeln von c{001}, am Rande r{101}, e{011}; selten s{103}, q{012}. (001):(011) = *45°10'; (001):(012) = 26°42'; (001):(101) = *67°25'; (001):(103) = 38°42'; (101):(011) = 74°17'. Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 577). Verliert bei 170° bis 180° nicht an Gewicht. Bei längerem, besonders anfangs sehr vorsichtigem Glühen wird sämtliches Nb als Nb_2O_5 erhalten. Verliert beim Glühen mit CaO 21.6% (ber. für $2(NH_4)_2NbOFl_5 + CaO = 4NH_3 + 2H_2O + 5CaFl_2 + Nb_2O_5$: 21.58). MARIGNAC.

d) $(NH_4)_3NbOFl_6$. — Bei überschüssigem NH_4Fl. — Kleine sehr schöne Würfel, Oktaeder und besonders Kubooktaeder. Einfach brechend. MARIGNAC; BAKER (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 761). Mit $(NH_4)_3ZrFl_9$ [S. 29] und vielleicht mit $(NH_4)_3TiFl_7$ [ds. Handb., III, 1, 56] isomorph. Verliert bei 100° nicht an Gewicht. MARIGNAC. S. a. PICCINI u. GIORGIS (*Atti dei Linc. Rend.* [4] **4**, (1888) 595).

c)		Marignac		
NH_4	14.94	14.95	14.90	
Nb	39.00	38.93	38.30	38.84
O	6.64			
Fl	39.42	39.55		
$(NH_4)_2NbOFl_5$	100.00			

d)		Marignac	
NH_4	19.42	19.63	
Nb	33.82	33.8	33.9
O	5.75		
Fl	41.01		
$(NH_4)_3NbOFl_6$	100.00		

BAKER findet in d) 33.41% Nb_2O_5.

e) *Ammoniumniobfluorid-Oxyfluorid.* $(NH_4)_3NbFl_8,NbOFl_3$. — Man löst unter Erwärmen c) in überschüssiger HFl, läßt erkalten, preßt zwischen Fließpapier und trocknet völlig an der Luft. Das nur 1 bis 2 Stunden getrocknete Prod. scheint 1 Mol. HO_2 zu enthalten (gef. 3.5%, ber. 3.71). — Warzen aus sehr kurzen und dünnen Prismen mit 90° bis 91°, am Ende mit einer spitzen unbestimmbaren Pyramide. MARIGNAC.

		Marignac	
NH_4	11.56	12.67	
Nb	40.26	40.10	39.87
O	3.43		
Fl	44.75	44.67	42.79
$(NH_4)_3Nb_2OFl_{11}$	100.00		

NIOB UND CHLOR.

A. *Niobchloride.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Leitet man Dämpfe von $NbOCl_3$ über feinen Mg-Draht, so bildet sich eine kleine Menge eines violettbraunen niederen Niobchlorids. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1221). [S. Darst. (2) von Nb_2O_2 (S. 221).] — Über B. von vier verschiedenen Chloriden durch Erhitzen von Niobwasserstoff in HCl s. S. 218.

b) $Nb_2Cl_3,4H_2O$. — Empirische Formel für $Nb_2(OH)_3Cl_3,3H_2O$ [S. 239]. F. OTT (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 63).

c) $NbCl_2,3H_2O$. — Empirische Formel für $Nb_2(OH)_2Cl_4,5H_2O$ [S. 239]. OTT.

d) $NbCl_3$. α) *In fester Form.* — Man leitet $NbCl_5$ durch eine glühende Röhre. — Schwarzer kristallinischer jodähnlicher Anflug. Nicht flüchtig. Durch Erhitzen im CO_2-Strom entsteht $NbOCl_3$ und CO. W. und NH_3 zers. nicht. HNO_3 oxydiert zu Nb_2O_5. ROSCOE (*Chem. N.* **37**, 25; *J. B.* **1878**, 299). — Aus Lsg. wohl nicht abzuscheiden, auch in Verb. mit Alkalichloriden nicht erhalten [s. weiter unten, sowie bei Nb und K, Nb und Li]. OTT (*Dissert.*, 65).

β) *In Lösung*(?). — [Vgl. $Nb_2(OH)_2Cl_4,5H_2O$ und $Nb_2(OH)_3Cl_3,3H_2O$ auf S. 239.] — Man löst 4.5 g $NbCl_5$ (1% Nb) in 150 ccm k. konz. HCl und elektrolysiert [vgl. S. 219] mit Diaphragma zwischen Pb-Kathode und Pt-Anode (in verd. HCl) mit 0.1 bis 2 Amp./qdm. Beim Einschalten des Stroms springt das Eigenpotential von —0.550 auf +0.065 Volt; es wird bei +0.125 konstant; ist vorübergehend 0.145. Kathodenpotential 0.465 bis 0.595 Volt. Stromausbeute am höchsten nach 2 Stunden mit 91.6%, nach etwa 3 Stunden noch etwa 45%; sobald keine chemische Reduktion durch das Schwammblei mehr auftritt, sehr schlecht. Die Lsg. wird in wenigen Minuten tief dunkelblau, bald schwarz. — 2. Wie unter (1) mit Pt als Kathode. Bei Stromschluß Sprung des Eigenpotentials von —0.560 auf —0.132 Volt, nach $3^1/_4$ Stunden konstant +0.125; Kathodenpotential 0.450 bis 0.585. Stromausbeute am besten nach 1 Stunde mit 0.1 Amp.: 80%. Farbe der Fl. wie unter (1). — 3. Wie unter (2) mit der Lsg. von 1.5% Nb in verd. HCl. Beste Stromausbeute nach $1^1/_4$ Stunde mit 0.1 Amp. 96.8%. Die Farbe der Fl. bleibt blau. — 4. Wie unter (1) mit einer Lsg. von 4.5 g $NbCl_5$ in 150 ccm mit HCl gesättigtem 95%ig. A. (In abs. tritt keine Reduktion ein.) Beste Stromausbeute nach $^3/_4$ Stunden mit 0.1 Amp./qdm 96%, mit 0.5 Amp. 45%, mit 1 Amp. (1 Stunde 25 Min.) 12%, steigt bei 0.1 Amp. ($1^3/_4$ Stunden) wieder auf 70%. Die Fl. wird nach 15 Minuten rotviolett, später rotbraun. — Nach (1) und (2) schwarze Fl. Wird an der Luft und auch bei vorsichtigem Zusatz von H_2O_2 oder $KMnO_4$ durch allmähliche Oxydation grün (NbO_2), blau (Nb_3O_7), farblos (Nb_2O_5). J oxydiert äußerst langsam. NH_3 gibt dunkelblaue Flocken, die sich an der Luft schnell oxydieren. CrO_3 wird zu Cr_2O_3, CuO zu Cu reduziert. Nach (4) rotbraun. Zeigt die obigen Färbungen der verschiedenen Verbindungsformen bei der Oxydation an der Luft besonders gut. — 10 ccm enthalten nach (1) 0.1309 g Nb_2O_5 oder 0.0917 g Nb, verbrauchen zur Oxydation 0.0145 g O, sodaß der Oxydationsstufe 0.0247 g O entsprechen, also Nb : O = 1 : 1.5. Nach (2) sind die entsprechenden Zahlen 0.1315, 0.0921; 0.0150; 0.0244. Nach (3) [bei 1.5%ig. Lsg.] 0.2203, 0.1543; 0.0264; 0.0396. Nach (4) 0.1610, 0.1127; 0.01931; 0.02892. F. Ott (*Dissert.*, 34).

e) $NbCl_4$(?). — 1. Man zers. $NaNbO_3,3H_2O$ (das in wss. Lsg. nicht reduziert wird) mit HCl und elektrolysiert die durch Dekantieren von dem Nd. getrennte 0.1% Nb enthaltende Lsg. zwischen Pb als Kathode und Pt als Anode (in verd. HCl) mit 0.1 Amp./qdm. α) In konz. HCl-saurer Lsg. wird die Fl. nach 10 Minuten rein dunkelgrün. Das Eigenpotential springt bei Stromschluß von —0.575 Volt auf —0.075 (nach 30 Min.), steigt dann weiter bis 0.055; Kathodenpotential 0.465. Beste Stromausbeute nach 30 Minuten 45.9%. Dauer $5^1/_4$ Stunde. β) In verd. HCl-saurer Lsg. tritt zunächst Blaufärbung auf, die allmählich in Grün übergeht. Sprung des Eigenpotentials von —0.605 Volt auf +0.022 (nach 30 Min.), wird konstant bei 0.061. Kathodenpotential 0.495. Beste Stromausbeute nach 30 Minuten 35.5%. Dauer 6 Stunden. — Grüne Fl. Bei Oxydation an der Luft zunächst Blau. — 10 ccm enthalten nach α) (und β)) 0.0277 (0.0151) g Nb_2O_5 oder 0.0194 (0.0105) g Nb, verbrauchen zur Oxydation 0.00105 (0.00080) g O, sodaß der Oxydationsstufe 0.00724 (0.00372) g O entsprechen, also Nb : O = 1 : 2. Ott (*Dissert.*, 45).

f) $NbCl_5$. *Niobchlorid*. — 1. Aus Nb und Chlor bei Rotglut, von Bolton (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 147), bei 205°. Große Wärmeentwicklung. Moissan (*Compt. rend.* **133**, (1901) 20; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 431). — 2. Man glüht ein inniges Gemisch von 1 T. Nb_2O_5 mit 3 bis 4 T. Kohle (am besten verkohlt man zuerst ein Gemisch von Nb_2O_5 mit Stärkemehl, dann die zerriebene M. ein- oder zweimal mit Zucker, sonst bildet sich leicht eine sehr voluminöse Kohle) in einer Glasröhre in trocknem CO_2, um alle Feuchtigkeit auszutreiben, läßt erkalten, ersetzt den CO_2-Strom durch Cl (ohne daß Luft sich beimengt), leitet etwa eine Stunde Cl hindurch und glüht erst, wenn CO völlig ausgetrieben ist, möglichst schwach (die B.-Temp. liegt unter Zinkschmelzhitze, H. Rose (*Pogg.* **104**, (1858) 433)), zuletzt stark, um $NbCl_5$ aus dem Gemenge zu sublimieren. Erhitzt man anfangs zu stark, so bildet sich zugleich Oxychlorid; ist noch CO vorhanden, so sublimiert das Chlorid nicht, ohne auf seinem ganzen Wege eine geringe Menge Nb_2O_5 zu hinterlassen. Bei 12 bis 15 g Nb_2O_5 ist eine Röhre von 1.57 m Länge und 2 cm Durchmesser anzuwenden. H. Rose u. Weber (*Pogg.* **90**, (1853) 462). Um $NbCl_5$ von etwa beigemengtem weniger flüchtigem Oxychlorid zu befreien, sublimiert man im Cl-Strome, H. Rose, im CO_2-Strome. Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**). Man füllt die C und N enthaltenden Reduktions-Prodd. aus 20 g fein gepulvertem Nb_2O_5 und 80 g Zuckerkohle nach zweistündigem Erhitzen im Windofen noch warm in ein Porzellanrohr (von 1 m Länge und 30 mm lichter Weite, das gut das Reduktions-Prod. von 30 bis 35 g Nb_2O_5 aufnehmen kann), an dessen hinterem Ende ein

durch Asbest und Wasserglas eingekittetes kurzes Glasrohr (10 cm Länge bei 28 mm äußerem Durchmesser) zu einer zylindrischen Glasvorlage (15 cm Länge, 62 mm lichte Weite, durch eine auf dem Glasrohr sitzende Asbestplatte vor zu starker Erwärmung geschützt, mit Gasabzugsrohr nach Trockenflasche und Absorptionsgefäß für Cl) führt, und an dessen vorderem Ende durch einen Kork ein Dreiweghahn angesetzt ist, der nach einer CO_2-Bombe und einem Cl-Entwickler führt. Luft im Apparat verursacht die B. von $NbOCl_3$, das die Röhre verstopfen kann, Feuchtigkeit die Zers. des $NbCl_5$. Man verdrängt durch einen schnellen Strom CO_2 sämtliche Luft aus dem Rohr, trocknet völlig durch Glühen im Verbrennungsofen, läßt in CO_2 erkalten, schaltet den Cl-Entwickler, aus dem sämtliche Luft verdrängt ist, ein, füllt bis zur Vorlage mit Cl, erhitzt allmählich auf 200° (über 240°, Sdp. des $NbCl_5$, wird die B. von $NbOCl_3$ begünstigt), hält auf dieser Temp., solange noch Cl absorbiert wird (1 Stunde), erhitzt höher (aber nicht über 400°, damit etwa gebildetes $NbOCl_3$ nicht sublimieren kann) und leitet einen stärkeren Strom Cl hindurch. Verstopfungen an der Ansatzstelle des Glasrohrs sind durch Erhitzen zu vermeiden. Ist das Sublimations-Prod. hell, so ist $NbOCl_3$ beigemengt. Die Vorlage wird gleich nach Beendigung des Vers. fortgenommen und verschlossen. F. OTT (*Dissert.*, 9). — 3. Man leitet den Dampf von $NbOCl_3$ im Gemenge mit Cl über glühende Kohlen. ROSCOE. — 4. Man erhitzt die ber. Mengen Nb_2O_5 und PCl_5 8 Stdn. nicht über 210° im geschlossenen Rohr unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und dest. Verunreinigungen im Cl-Strom in eine mit Cl gefüllte Vorlage ab. Bei 190° sammelt sich im vorderen Teil der Vorlage ein zitronengelbes sehr flüchtiges Prod. (15.85% Nb, 6.095 P), bei 190° bis 200° entstehen lange gelbe Nadeln (27.37% Nb, 32.19 P). Zurück bleibt mit PCl_5 verunreinigtes $NbCl_5$ (28.11% Nb, 1.34 P) als bräunlichgelbe anscheinend kristallinische M. Die flüchtigen Prodd. enthalten auch $NbCl_5$. [Verss. mit noch ungünstigeren Ergebnissen im Original.] M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 61). — 5. Durch Glühen von Nb_2O_5 [und von $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3$ bei heller Rotglut, F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 78)] in einem Strome von CCl_4. Die Rk. vollzieht sich langsam bereits bei 280°, sehr schnell bei 440°. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **104**, 111; *J. B.* **1887**, 380). [Vgl. jedoch $NbOCl_3$ (S. 239).] Nb_2O_5 wird bei 215° angegriffen; es entsteht ein Gemenge von $NbCl_5$ und Nioboxychlorid, auch nachdem vorher die Luft aus dem Rohr verdrängt ist. P. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, (1910) 175). — 6. Man erhitzt Nb_2O_5 mit S_2Cl_2 bei 200° im geschlossenen Rohr. $NbCl_5$ krist. aus der Lsg. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 292). Das $NbCl_5$ wird durch fraktionierte Dest. (geht bei 220° bis 235° über) von S_2Cl_2 getrennt, hält aber [Analyse (α)] noch etwas S_2Cl_2 zurück. Rein, wenn das Nb_2O_5 im S_2Cl_2-Strom erhitzt und dann S_2Cl_2 durch trockenes Cl ersetzt wird. Die Umwandlung erfolgt bei mäßiger Temp. Zunächst gebildetes $NbOCl_3$ geht durch S_2Cl_2 schnell in $NbCl_5$ über. [Analysen β).] ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1242). Vorteilhaft wird während des ganzen Verf. trocknes Cl in den Apparat [Abbildung im Original] geleitet. Das $NbCl_5$ wird fraktioniert destilliert. Zunächst bildet sich $NbOCl_3$. Cl. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1640). — 7. Man leitet über Nb_2O_5 von 300° ab trocknes Cl, das auf höchstens 50° erhitztes SCl_2 durchstrichen hat, läßt das Sublimationsgemenge zunächst durch kleine Ballons, die auf etwa 200° erhitzt sind, gehen, um $NbOCl_3$ zu verdichten, kondensiert dann das $NbCl_5$ bei 80° bis 100° und läßt im Cl-Strom erkalten. Man darf das SCl_2 nicht zu hoch erhitzen, weil durch den sonst im Gasgemenge vorhandenen Überschuß leicht etwas vom $NbCl_5$ zurückgehalten wird. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 565). — 8. Durch vorsichtiges Chlorieren von Niobsulfid in O-freiem Chlor. BILTZ u. GONDER (*Ber.* **40**, (1907) 4969).

[Die Angaben von ROSE über die Eigenschaften beziehen sich, soweit sie nicht durch andere bestätigt sind, aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine tantalhaltige Verb. (s. unten).] Gelbe Nadeln, H. ROSE, BLOMSTRAND, BILTZ u. GONDER, OTT; schwefelgelb, BALKE u. SMITH; durchsichtig. HALL. $D.^{20}$ 2.77 (in S_2Cl_2), 2.73 (in CCl_4). BALKE u. SMITH. Schm. bei 212° (erstarrt beim Erkalten kristallinisch), H. ROSE;

bei 194°. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **64**, (1867) 294). Das geschm. ist rot; zieht sich beim Erkalten beträchtlich zusammen. BALKE u. SMITH. Verflüchtigt sich leicht. BILTZ u. GONDER; weit unter seinem Sdp. BALKE u. SMITH; bei 125°. ROSE. Sdp. 240.5°. DEVILLE u. TROOST. DD. 9.6 (bei 360°; ber. 9.38), DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **56**, (1863) 891; *Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 46); 9.45 (Mittel aus 5 Bestt. bei 280° bis 300°; ber. 9.35). BALKE u. SMITH. Im gasförmigen Zustande gelb. WÖHLER. Läßt sich im CS_2-Dampf sublimieren, ohne geschwärzt zu werden, außer bei Luftzutritt. H. ROSE. — Gibt an der Luft durch deren Feuchtigkeit dicke Nebel von HCl. OTT (*Dissert.*, 12). Überzieht sich an der Luft sofort mit einer weißen Haut von Niobsäure, geht bei zwei- bis dreitägigem Stehen in einem mit W. beschickten Exsikkator völlig in Niobsäure über. BALKE u. SMITH. Wird vom W. zers. in HCl und Niobsäure, von der sich der größte Teil abscheidet, ein kleinerer Teil gelöst bleibt. H. ROSE. Letzterer ist durch schwaches Übersättigen mit NH_3 und Ansäuern mit HNO_3 vollständig fällbar. MARIGNAC. — L. in wss. KOH (vielleicht nur wegen Gehalt an $TaCl_5$, RAMMELSBERG) unvollständig; ziemlich viel l. in sd. K_2CO_3-Lsg. ROSE. — L. in konz. H_2SO_4 unter Freiwerden von HCl zur klaren Fl., die sich beim Erhitzen trübt und dann beim Erkalten eine Gallerte bildet. W. löst daraus etwas Niobsäure, die durch Kochen fällbar ist. ROSE. Durch Verdünnen der K_2SO_4-Lsg. mit W. tritt bald Hydrolyse ein; der größte Teil des Nb scheidet sich als Hydroxyd ab. OTT. — L. in k. HCl zu einer später gerinnenden Fl., aus der durch Verd. mit W. und Kochen fast sämtliches Nb als Niobsäure ausgeschieden wird. Kocht man mit HCl, so bildet sich eine trübe nicht gerinnende Fl., die durch W. klar und durch Kochen nicht getrübt wird. In dieser Lsg. erzeugt H_2SO_4 erst beim Kochen eine Fällung. Reduktion durch Zn [s. S. 214 u. 222]. ROSE. Die durch Kochen mit HCl abgeschiedene Niobsäure kann nach der Trennung von der Fl. durch W. völlig gelöst werden. OTT. — L. in S_2Cl_2; die h. gesättigte Lsg. ist rot und setzt beim Abkühlen gelbe Kristalle von $NbCl_5$ ab. HALL u. SMITH. Wl. in S_2Cl_2 und CCl_4 bei gewöhnlicher Temp.; sll. in der Hitze. BALKE u. SMITH. CCl_4 ist das beste Lösungsmittel; die gelben Lsgg. setzen beim Erkalten gut definierte Kristalle ab und sind sehr geeignet zur Darst. von Doppelchloriden. HALL u. SMITH. — A. löst bis auf einen geringen, mit W. gerinnenden Rückstand. Die klare alkoh. Lsg. läßt bei der Dest. zuerst A. und C_2H_5Cl, dann HCl übergehen; es bleibt wohl hauptsächlich ein aus Niobsäureäther (?) bestehender Sirup zurück, der sich klar in W. löst. ROSE; HALL u. SMITH. Aus der alkoh. Lsg. scheidet sich beim Kochen Niobsäure aus. ROSE. Die Lsg. wird durch Verd. nicht zers.; sie gibt mit Anilin, Pyridin, Piperidin usw. Additionsprodd. [S. a. unter Nb und C.] Bzl. zers. zu einem unl. Gummi. L. in Ae. mit gelber Farbe. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade hinterläßt die Lsg. eine dicke Fl. und gibt einen sauren Dampf ab, ohne daß sich Kristalle ausscheiden; beim Glühen verkohlt die M. und verbrennt dann unter Zurücklassen von Nb_2O_5. Beim Einleiten von trockenem NH_3 in die äth. Lsg. fällt ein schwerer Nd. von NH_4Cl und Nb_3N_5 (s. dieses). — $CHCl_3$ löst schnell; die Lsg. zers. sich beim Erwärmen und Verdampfen, unter Bräunen und Abscheidung eines braunen Pulvers. HALL u. SMITH.

	Berechnet von HALL	MARIGNAC		HALL (α)		(β)		OTT	BOURION
Nb	34.62	34.61	34.65	34.7	34.63	34.71	34.49	34.53	37.15
Cl	65.38	65.23	65.28	64.0	65.20	65.33	64.52	64.48	62.28
$NbCl_5$	100.00	99.84	99.93	98.7	99.83	100.04	99.01	99.01	99.53

Das von MARIGNAC analysierte Prod. war vollständig tantalfrei und diente DEVILLE u. TROOST zur Dampfdichtebestimmung. Dagegen enthielten ROSES Präparate, wie BLOMSTRAND nachgewiesen, Beimengungen von $TaCl_5$. — (α) enthält noch 5% Schwefel. HALL. — In dem nach (6) dargestellten sind spektroskopisch Ti und Ta nicht nachzuweisen. BALKE u.

SMITH. — Die Differenz von 0.99% ist auf einen Gehalt an O (als $NbOCl_3$ und als Nb_2O_5) zurückzuführen. OTT. — Der für Nb zu hohe, für Cl zu niedrige Wert rührt teilweise von der Beimengung von etwas $NbOCl_3$ her. BOURION.

B. *Chloroniobsäure.* $HNbCl_6$(?). — Konnte ebensowenig wie völlig chlorierte Niobate erhalten werden. R. F. WEINLAND u. L. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 225).

C. *Nioboxychloride und Verbindungen.* a) *Verbindungen des dreiwertigen Niobs.* α) $Nb_2(OH)_2Cl_4,5H_2O$. *Bzw.* $NbOCl,[Nb(OH_2)_6]Cl_3$. — Man dunstet die bis zur Nb_2O_3-Stufe elektrolytisch reduzierte Lsg. von $NbCl_5$ in konz. HCl [s. S. 220] im heizbaren Vakuumexsikkator in CO_2-Atmosphäre ein. Bewährt hat sich [andere Anordnungen im Original] folgende Vorrichtung und Arbeitsweise: Man gibt in die Brühl'sche Vakuumvorlage ohne Einsatz konz. H_2SO_4, die durch eine im untern Tubus sitzende Hahnröhre abgelassen und erneuert werden kann, ohne daß Luft in den Apparat gelangt, setzt auf einen niedrigen Glasdreifuß eine Schale mit Natronkalk zur Bindung von HCl, auf einen höheren eine Schale zur Aufnahme der Nb-Lsg. und eine flache Glühbirne, deren Zuleitungsdrähte luftdicht durch den oberen seitlichen Tubus eingeführt werden, und dichtet in den Tubus des Deckels einen Tropftrichter ein. Man evakuiert den Exsikkator, läßt CO_2 einströmen, evakuiert wieder, füllt von neuem mit CO_2, entfernt die Luft aus dem Tropftrichter, füllt die Lsg. ein, drückt sie durch CO_2 in die Schale, evakuiert zuerst wenig (damit das Sieden nicht zu plötzlich und stürmisch wird), später, wenn die Hauptmenge des HCl entwichen ist, sehr weitgehend, stellt das Saugen ein, schaltet, wenn die Lsg. nicht mehr siedet, die Glühbirne ein, bis die Absorption des HCl nicht mehr schnell genug erfolgt und der Druck sich zu sehr steigert, läßt ohne Heizung die Dämpfe absorbieren und fährt so fort, bis die Lsg. nahezu verdampft ist, bringt sie mit der Schale möglichst schnell in einen mit P_2O_5 gefüllten Vakuumexsikkator, aus dem die Luft durch CO_2 verdrängt ist, evakuiert und läßt völlig eintrocknen. Bei zu langsamer Verdampfung tritt Oxydation ein. — Schwarz. In trocknem CO_2 einige Zeit haltbar. Zieht an der Luft mit großer Begierde W. an und oxydiert sich schnell zu Niobsäure. L. in W. mit tief dunkelgrüner, in A. mit brauner Farbe. Unl. in Ae. Aus der wss. Lsg. fällt NH_3 einen braunen voluminösen Nd., der schnell oxydiert wird; H_2SO_4 scheidet ein blaues Hydroxyd ab, das bald weiß wird; HCl verändert die Lsg. nicht. F. OTT (*Elektrol. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 60).

β) $Nb_2(OH)_3Cl_3,3H_2O$. *Bzw.* $NbOCl,[Nb(OH_2)_4Cl_2]$. — Wie α) aus verd. HCl-Lsg. — Blau. Sonstige Eigenschaften wie bei α). OTT.

	OTT Gefunden α)		OTT Gefunden β)	
Nb	44.58	44.50	51.73	51.70
Cl	33.72	33.74	30.50	30.55
H_2O	24.78	24.78	21.09	21.11
	103.08	103.02	103.32	103.36

Die Zahlen unter α) geben $Nb : Cl : H_2O = 1 : 2 : 3$, also die empirische Formel $NbCl_2,3H_2O$; die unter β) $Nb : Cl : H_2O = 1 : 1.5 : 2.12$, also $Nb_2Cl_3,4H_2O$. Die Formeln sind, weil dreiwertiges Nb vorliegt, unmöglich und müssen unter Annahme von Hydrolyse durch die obigen ersetzt werden. OTT.

b) $NbOCl_3$. *Nioboxychlorid.* — *Unterniobchlorid* von H. ROSE; *Niobiges Chlorid* von HERMANN. — 1. Man verkohlt ein Gemenge von Nb_2O_5 mit nicht allzuviel Zucker, glüht das Gemenge in einem weiten Glasrohr im CO_2-Strom, vertauscht, ohne erkalten zu lassen, diesen mit trocknem Cl und erhitzt stark. Sonst bildet sich viel $NbCl_5$ [S. 236]. Kleine Mengen $NbCl_5$ werden gegen Ende in Cl (durch wiederholtes Erhitzen in H, DEVILLE u. TROOST) abdestilliert. Dabei verflüchtigt sich zwar etwas $NbOCl_3$, doch erhält man die größte Menge rein. Weil sich sehr leicht auch ein weites Rohr verstopft, werden nicht mehr als 2 g Nb_2O_5 in Arbeit genommen. H. ROSE u. WEBER (*Pogg.* **90**, (1853) 469). — 2. Erhitzt man Nb_2O_5 in CCl_4 [vgl. S. 225], so bildet sich bei 400°, auch in CO_2 und in Cl,

schnell bei dunkler Rotglut, Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 202; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1393) in der Hauptsache $NbOCl_3$ neben wenig $NbCl_5$ [vgl. (5) unter A, f) (S. 237)], das bei möglichst niedriger Temp. im CO_2-Strom abgetrieben wird. Unter den gasförmigen Rk.-Prodd. herrscht Phosgen vor: $Nb_2O_5 + 3CCl_4 = 2NbOCl_3 + 3COCl_2$. Man zieht eine Hartglasröhre zweimal aus, sodaß drei Röhrenteile entstehen, bringt in den vordersten, in den auch die Rohre zur Einleitung von CO_2 und CCl_4 münden, Nb_2O_5 (10 bis 15 g bei 40 cm Länge des vordern Teils der 2 cm weiten Röhre), erhitzt den vordern Teil im Verbrennungsofen auf etwa 400° (auch bei 300° tritt die Rk. sofort ein), leitet zur Austrocknung und Verdrängung der Luft trocknes CO_2 hindurch, erhitzt die Einschnürungen bis nahe zur Rotglut (damit sie sich nicht durch $NbOCl_3$ verstopfen) und destilliert gelinde CCl_4 über das Nb_2O_5. (Besteht Gefahr, daß der Gasdruck Nb_2O_5 fortführt, so wird CO_2 abgestellt. Im Anfang wird sehr fein verteilte Substanz durch die Röhre getrieben; man packt deshalb um ihr in eine Waschflasche mit H_2SO_4 mündendes Ende etwas Glaswolle oder Asbest.) Ist der mittlere Röhrenteil fast mit den Rk.-Prodd. gefüllt, so erhitzt man ihn gerade so weit, um $NbCl_5$ in den dritten überzutreiben, wobei zu Ende der Rk. der CCl_4-Strom abgestellt und die fraktionierte Dest. durch CO_2 unterstützt wird. $NbCl_5$ läßt sich fast vollständig am Ende des letzten Röhrenteils sammeln, in den allerdings auch eine nicht unbeträchtliche Menge $NbOCl_3$ gelangt. Überschüssiges CCl_4 wird aus dem hintersten Röhrenteil in das in die Waschflasche tauchende Röhrenende übergetrieben. (Ein mehrfach beobachtetes orangefarbenes Sublimat, das flüchtiger als $NbCl_5$ ist, besteht wahrscheinlich aus $WOCl_4$). M. Delafontaine u. C. E. Linebarger (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 532). Zur Befreiung von $NbCl_5$ sublimiert man in Cl über erhitztes Nb_2O_5; so lange noch etwas CCl_4 zugegen ist, wird $NbCl_5$ gebildet. Hall u. Smith. — 3. Entsteht bei der Einw. von S_2Cl_2 auf Nb_2O_5 vor $NbCl_5$ [s. unter (6) auf S. 237]. Hall. Kondensiert sich aus dem bei Einw. von Cl und SCl_2 auf Nb_2O_5 entstehenden Gemenge bei 200°. Bourion. [Näheres unter (7) bei $NbCl_5$ (S. 237)]. — 4. Man leitet den Dampf von $NbCl_5$ durch trocknes CO_2 andauernd über rotglühendes Nb_2O_5. Deville u. Troost (*Compt. rend.* **64**, (1867) 294). — 5. Beim Erhitzen von Nb_2O_2 [S. 222] in trocknem Chlor. Deville u. Troost (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1221).

Weiß, konzentrisch kristallinisch, feinstrahlig und seidenglänzend. Wöhler (*Pogg.* **48**, (1839) 94); Bourion. Sehr voluminös, H. Rose; der zähe Filz verstopft bei der Darst. jedes Rohr; kondensiert sich beim Erhitzen im verschlossenen Rohr auf einer warmen Fläche zu sehr kompakten glänzenden seidigen Nadeln. Hall u. Smith. Läßt sich, ohne zu schmelzen (gegen 400°, Deville u. Troost), verflüchtigen. Wöhler. DD. bei 860° 7.87, bei 440° 7.89. Deville u. Troost (*Compt. rend.* **60**, (1865) 1221). In gasförmigem Zustande farblos. Wöhler. — Zers. sich bei starker Glühhitze im H- und CO_2-Strome in Nb_2O_5 und $NbCl_5$. In H bilden sich gleichzeitig niedere blaue Oxydationsstufen. Blomstrand. Bei schwächerem Erhitzen unzersetzt sublimierbar in H, H. Rose, Deville u. Troost; in Cl, Hall u. Smith; in CO_2, Delafontaine u. Linebarger. Trocknes H_2S verändert in der Kälte nicht. Bei schwachem Erhitzen bildet sich Nioboxysulfid, HCl und H_2O [S. 231]. CO_2 und SO_2 verändern weder in der Kälte noch beim Erhitzen. Schwärzt sich in CS_2-Dampf, aber verflüchtigt sich teilweise unzersetzt. Blomstrand. — Nach der Einw. von feuchter Luft amorph, schwammig; verwandelt sich unter Abgabe von HCl in ein in weißen asbestähnlichen Nadeln sublimierbares Prod. Hermann (*J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 396). Bildet an feuchter Luft, ohne zu zerfließen, kristallinische Niobsäure. Das frisch bereitete zischt mit W. stark, erhitzt sich und scheidet amorphe Niobsäure ab; ist die entstehende Fl. klar, so enthält sie keine Niobsäure, ist sie milchig, so scheidet sie beim Erhitzen die Niobsäure vollständig als käsigen Nd. ab. H. Rose. Vermeidet man beim Vermischen mit W. Erwärmung möglichst, so läßt sich eine niobreiche Lsg. erhalten, die nach dem Abfiltrieren von Niobsäure bei freiwilligem Verdunsten ein in k. W. l. Gummi

hinterläßt. Aus dieser Lsg. fällt Alkalisulfat weiße undurchsichtige Klumpen, $K_2C_2O_4$ einen nach dem Trocknen durchscheinenden Nd., K_2CrO_4 einen schön gelben körnigen Nd., der zu braungelben glasartigen Stücken austrocknet. BLOMSTRAND (*Acta Lund.* **1864**). — K. KOH-Lsg. löst vollständig, K_2CO_3 nur beim Kochen. ROSE. — L. in konz. H_2SO_4 bei langem Stehen unter schwacher Entw. von HCl zu einer etwas trüben Fl.; beim Erwärmen unter Entweichen von viel HCl zu einer klaren. Sowohl die trübe wie die klare Lsg. scheiden beim Kochen mit W. fast vollständig Niobsäure ab. Aus der klaren nicht erhitzten Lsg. scheidet NH_3 Niobsäure vollständig aus; KOH gibt einen geringen Nd., der im Überschuß von KOH nach einigem Stehen l. ist; ebenso K_2CO_3. HCl fällt die klare, mit W. verd. Lsg. nicht; beim Kochen wird fast sämtliche Niobsäure abgeschieden. — K. HCl löst nicht und bildet keine Gallerte; auch durch Zusatz von W. wird keine Lsg. erhalten. H. ROSE. Swl. in bei 0° gesättigter HCl unter heftiger Rk. Die Lsg. enthält 1% Nb_2O_5. R. F. WEINLAND u. L. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 224). Sd. HCl bewirkt, daß bei Zusatz von W. eine auch durch Kochen nicht fällbare Lsg. entsteht. H_2SO_4 trübt diese Lsg. schon in der Kälte, und beim Kochen wird Niobsäure vollständig gefällt. — Alkohol löst bis auf einen Rückstand, der mit W. nicht gelatiniert. Auch abs. A. löst unter Erwärmung; beim Destillieren der Lsg. erstarrt der Rückstand, wohl zu Niobsäureäther. Die erstarrte M. löst sich in W. bis auf gelatinöse Klumpen. H. ROSE. Ll. in A.; Ae. erzeugt in dieser Lsg. eine körnige weißgelbe Fällung. BLOMSTRAND. Fügt man zu der alkoh. Lsg. H_2SO_4, so erhält man auch beim Erhitzen keinen Nd. Beim Destillieren entwickelt sich ziemlich spät HCl, dann Ae., hierauf verkohlt der Retorteninhalt. Wird weiter erhitzt, solange brennbare Gase entweichen (schließlich starkes Schäumen) und dann mit W. übergossen, so enthält das Filtrat noch sehr viel Niobsäure. Leitet man durch die alkoh. Lsg. SO_2, so zeigt sich weder in der Kälte, noch beim Kochen eine Veränderung. Beim Abdestillieren des A. bleibt eine salzartige bräunliche M., die beim Erhitzen sich stark aufbläht und wie ein ätherschwefelsaures Salz brennt. W. zieht aus ihr viel Niobsäure aus, durch deren Ausscheidung das Filtrat gelatiniert. Die Lsg. enthält viel HCl, H_2SO_4 nicht. H. ROSE (*Pogg.* **108**, (1859) 273).

		H. ROSE	BLOMSTRAND	DEVILLE u.	TROOST
Nb	43.47	42.48 bis 44.00	43.15 bis 43.51	44.19	42.03
O	7.39				
Cl	49.14	47.74 bis 49.19	47.62 bis 48.61	48.60	49.10
$NbOCl_3$	100.00				

Erst BLOMSTRAND erkannte die Verb. als Oxychlorid.

c) *Verbindungen des Nioboxychlorids. Chloroniobate.* — Sind Anlagerungsverbb. Cl ist wohl zum Anion zu rechnen. [Einzelheiten über die Verbb. siehe später bei diesen.] — 1. Man fügt zur Lsg. von Niobpentoxydhydrat in k. höchst konz. HCl (die nicht mehr als 1% Nb_2O_5 aufnimmt) Lsgg. der Chloride von Rb, Cs, Pyridin und Chinolin. Es scheiden sich aus: $2CsCl,NbOCl_3$; $2RbCl,NbOCl_3$; $C_5H_5N.HCl,NbOCl_3$ und $C_9H_7N.HCl,NbOCl_3$. Die Lsg. der Niobsäure erhält man, indem man zu 280 ccm konz. (etwa 39%ig. HCl) allmählich so viel (etwa 40 ccm) kolloide Niobsäure [S. 228] hinzufügt, daß auch beim Einleiten von HCl-Gas in der Kälte die zunächst ausgeschiedene Niobsäure sich nicht wieder völlig löst, vom Ungelösten abgießt und durch Asbest filtriert; oder einfacher, indem man frisch gefälltes Niobpentoxydhydrat in rauchende HCl einträgt und die Suspension bei 0° mit HCl sättigt. — 2. Man verfährt mit der (etwa 10% Nb_2O_5 enthaltenden) Lsg. des (durch Erhitzen von Nb_2O_5 und C in Cl erhaltenen) Gemenges von $NbCl_5$ und $NbOCl_3$ in mit HCl gesättigtem abs. A. wie unter (1). So wurden erhalten: $C_5H_5N.HCl,NbOCl_3,H_2O$; $2C_5H_5N.HCl,NbOCl_3$; $2C_9H_7N.HCl,NbOCl_3$. — Das Ammoniumsalz konnte wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt werden. — Farblos oder schwach grünlichgelb bis gelb. Kleine aber gute Kristalle, beim NH_4-, Rb- und Cs-Salz regulär. An trockner Luft haltbar, in gewöhnlicher zers. unter Abspaltung von HCl. W. zers. sofort völlig unter B. von Niobsäure. WEINLAND u. STORZ (a. a. O., 225, 232).

D. *Nioboxydchlorhydrate.* a) $Nb_2O_4,HCl,3H_2O$ (?). — Erscheint an den Seiten der Röhre, wenn man über getrocknetes Nb_2O_4 in einem Verbrennungsrohr einen anhaltenden Strom von HCl-Gas bei hoher Temp. leitet. — Weißes Sublimat. Schwer zu verflüchtigen. — Gef. bei Anwendung eines bei 100° bis 110° getrockneten Nb_2O_4: 55.93 u. 54.46% Nb, 9.54 u. 10.09 Cl; eines stark geglühten: 56.55 u. 55.67 Nb; 10.05 Cl. SMITH u. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 96). — Die Zus. der Verb. ist durch diese Analysen nicht begründet, wegen zu geringer Menge der Substanz und der nicht einwandfreien analytischen Methode. LARSSON (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 193).

b) $Nb_2O_5.xHCl$ (?). — Im trocknen HCl-Strom verflüchtigt sich Nb_2O_5 vollständig ohne Spuren von Reduktion als weißes nicht reduzierbares Pulver, unl. in Oxalsäure, langsam l. in sd. konz. H_2SO_4, von wahrscheinlich vorstehender Zus. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1389; *Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 197).

E. *Ammoniumsalze.* a) *Ammoniumniobochlorid* (?). — Verb. mit dreiwertigem Nb. — Gibt man zu 1.5% Nb enthaltender Lsg. von $NbCl_5$ in verd. HCl [siehe S. 221] nach beendigter Reduktion überschüssiges (3 g auf 150 ccm) NH_4Cl, elektrolysiert weiter, bis es sich gelöst hat und verdampft in dem unter $Nb_2(OH)_2Cl_4$, $5H_2O$ [S. 239] beschriebenen Vakuumapparat, so scheidet sich bald ein blaues Prod. (wohl eine Doppelverb.) ab, das sich aber, selbst in CO_2-Atmosphäre, im Exsikkator unter völligem Weißwerden schnell oxydiert. F. OTT (*Dissert.*, 66).

b) *Ammoniumnioboxychlorid.* $(NH_4)_2NbOCl_5$ (?). Bzw. *Ammoniumchloroniobat.* — Wie das Rubidiumsalz [s. dieses]. — Sehr leicht zers. — Gef. 27.2% Nb, 46.9 Cl (ber. 29.1, 54.8). WEINLAND u. STORZ (a. a. O., 234).

NIOB UND BROM.

A. *Niobbromid.* $NbBr_5$. — 1. Bildet sich neben B.), wenn man ein im CO_2-Strom ausgeglühtes Gemenge von Nb_2O_5 und viel Kohle im Bromdampfe glüht, den man durch einen schnellen CO_2-Strom überleitet. H. ROSE (*Pogg.* **104**, (1858) 442). Entsteht in geringer Menge beim Sublimieren von B.) in einer N- oder CO_2-Atmosphäre, die Br enthält, in geringer Ausbeute neben Nb_2O_5. BARR. — 2. Man erhitzt grob gepulvertes Nb (nach dem Goldschmidt'schen Verf. gewonnenes, Al enthaltendes) mäßig in Br-Dämpfen. Die dunkelroten Dämpfe verdichten sich nahe dem Schiffchen zu Kristallen, weiter entfernt zu Pulver. W. M. BARR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1671). — S_2Br_2 und Nb_2O_5 liefern nicht die Verb. BARR. — Purpurrot. ROSE. Fein kristallinisches, dem roten P ähnliches Pulver, aus der Schmelze granatrote Prismen. BARR. Behält bei gelindem Erwärmen im Br-Dampf seine Farbe, wird bei stärkerer Hitze gelb und verflüchtigt sich. ROSE. Schmp. etwa 150°. Dest. unzers. in einer N- oder CO_2-Atmosphäre bei etwa 270°. Raucht stark an der Luft und geht zuerst in B.), dann in Nb_2O_5 über. Sehr hygroskopisch, nimmt an feuchter Luft vor der vollständigen Zers. beträchtliche Mengen W. auf. W. zers. unter Zischen und starker Erwärmung. Ll. in wasserfreiem Äthylbromid oder A. unter Wärmeentwicklung. BARR.

		BARR	
Nb	19.04	19.30	19.08
Br	80.96	80.41	80.25
$NbBr_5$	100.00	99.71	99.33

B. *Nioboxybromid und Verbindungen.* a) $NbOBr_3$. — Man glüht ein Gemenge von 1 T. Nb_2O_5 mit 2 T. C erst in CO_2 dann in Br-Dampf. ROSE. Man erhitzt das Gemenge in einem Glasrohr nach Austreiben der Luft mit reinem N bis zur Entfernung der Feuchtigkeit, dann in Br-Dampf und läßt das Prod. in einer Br und N (oder CO_2) enthaltenden Atmosphäre (dabei wenig

Zers. zu $NbBr_5$ und Nb_2O_5) sublimieren. Barr. Beim allmählichen Erkalten des Gemenges absorbiert die Kohle den Bromdampf so schnell, daß unter B. eines höheren Oxyds die Verb. allmählich weiß wird und sich dann auch durch starke Hitze in einer Br-Atmosphäre nicht mehr verflüchtigen läßt. Rose. — Hellgelb, sehr voluminös. Rose; Barr. Läßt sich (durch eine Bunsenflamme, Barr) ohne zu schmelzen in Br-Dämpfen sublimieren, obwohl es schwerer flüchtig ist als $NbOCl_3$. Sublimation in CO_2 verwandelt völlig in Nb_2O_5. Rose. Raucht an der Luft und wird bald in Nb_2O_5 umgewandelt. Barr. W. zers. in Nb_2O_5 und HBr. Heiße konz. H_2SO_4 und konz. HCl lösen. Rose. L. in wasserfreiem Äthylchlorid oder A. unter Wärmeentwicklung. Barr. Wirkt auf A. unter allmählicher B. von Niobsäure und Äthylbromid. R. F. Weinland u. L. Storz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 228).

	Berechnet			Barr Gefunden		
Nb	26.87	27.22	27.04	27.09	26.89	26.94
Br	68.56	68.66	68.63	68.65	68.65	68.84.

b) *Verbindungen des Nioboxybromids. Bromoniobate.* — Analog den Chloroniobaten [S. 241]. — Entsprechend Darst. (1) der letzteren erhalten: 2Rb(bzw. Cs)Br, $NbOBr_3$; $C_5H_5N.HBr,NbOBr_3$; $C_9H_7N.HBr,NbOBr_3$. Die Lsg. von $NbOBr_3$ wird erhalten, indem man Niobpentoxydhydrat in höchst konz. HBr verteilt und dann bei 0° gasförmigen HBr bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Abfiltrieren von ungel. Niobsäure enthält die orangerote Lsg. etwa 1% Nb_2O_5. — Nach (2) auf S. 241 nicht darstellbar wegen der Rk. von $NbOBr_3$ auf A.) [s. vorher]. — Rb- und Cs-Salz krist. regulär. In feuchter Luft noch unbeständiger als die Chloroniobate, geben HCl ab und werden weiß. Weinland u. Storz (a. a. O., 226, 236).

C. *Niobtetroxydbromhydrat.* $Nb_2O_4,HBr,3H_2O$. — Wie das Chlorhydrat [S. 242]. — Gelblichrot. Sublimiert leichter, unter B. einer roten öligen Flüssigkeit. Smith u. Maas.

NIOB UND JOD.

A. *Niobjodid.* — Bisher nicht bekannt. Weinland u. Storz. [Über die angebliche Verb. von NbJ_5 und $C_5H_5N.HJ$ s. unter Nb und C.] — Unrein aus $NbBr_5$. — Beständig. Barr.

B. *Jodoniobate.* — Konnten nicht erhalten werden. Weinland u. Storz.

NIOB UND PHOSPHOR.

Niobphosphorsäure. — Durch Fällung einer wss. Lsg. von $NbOCl_3$ mit Natriumphosphat wird ein unl. Nd. erhalten. Blomstrand (*Acta Lund.* **1864**).

NIOB UND BOR.

Niobborat. — [Über die Schmelze von Nb_2O_5 mit Borax siehe S. 213.]

NIOB UND KOHLENSTOFF.

A. *Niobkarbide.* a) *Verschiedene.* — 1. Läßt man geschm. Nb auf Graphit einwirken, so wird C langsam absorbiert. Moissan (*Compt. rend.* **133**, (1901) 20; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 431). — 2. Bei der Reduktion von Nb_2O_5 mit Kohle durch den elektrischen Strom [s. Darst. von Nb (S. 208)] entsteht ein metallähnlicher König aus Nb und C (und Stickstoff?, Larsson (*Z. anorg.*

Chem. 12. (1896) 206)), der 2.3% bis 3.4% C chemisch gebunden enthält, MOISSAN, und als Niobkarbid angesehen werden muß. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 145). — 3. Man kann durch Reduktion der Niobite von Grönland und Chanteloube mit einem Gemenge von Na_2CO_3 und Kohle sehr gut krist. Niobkarbide oder -nitridkarbide [s. unter C, a)] in einer halb geschm. M., in einer Mg-haltigen etwas Sn einschließenden Schmelze verstreut, erhalten. Die kristallinische M. läßt sich durch sd. HCl isolieren. Die Prodd. variieren je nach dem angewandten Niobit. A. JOLY (*Ann. sc. Éc. norm.* [2] **6**, (1877) 147). — Sehr hart und spröde; ritzt Quarz und Glas. Wird von Säuren, mit Ausnahme von HFl und H_2SO_4, nicht angegriffen. MOISSAN; VON BOLTON. [Weitere Eigenschaften s. S. 210 (Härte und Dehnbarkeit) und (6) auf S. 212.]

b) NbC. — Man erhitzt $K_2O,3Nb_2O_5$ mit Zuckerkohle und trocknem K_2CO_3 im Kohletiegel auf den Schmp. des Ni und reinigt wie bei C, a) [S. 245] angegeben. — Dunkelblaue stark glänzende lange sehr feine Nadeln. — Gef. 88.62% bzw. 88.65% Nb, 11.34 C (ber. 88.68, 11.32). JOLY (a. a. O., 145).

B. *Nioboxalate und Nioboxalsäuren.* a) *Verschiedenes.* — Ein normales Nioboxalat gibt es nicht. Von freien Nioboxalsäuren existiert in festem Zustande nur die unl. Verb. Nb_2O_5,C_2O_3,xH_2O. — Mangel an Oxalsäure befördert das Überwiegen von Nb_2O_5,C_2O_3, Überschuß das von $Nb(HC_2O_4)_5$. — Schließt man 5.22 g Nb_2O_5 auf, löst das Hydrat in 24.39 g Oxalsäure, engt auf dem Wasserbade ein und krist. die Abscheidung fraktioniert, so erhält man als beide Fraktionen Oxalsäure, aus der Mutterlauge Niobsäure, die sich beim Erkalten wieder löst. Die ursprüngliche Lsg. gibt mit A. eine milchige Trübung, die auch bei 0° in 2 Stunden nicht kristallinisch wird. Verdunstet man über H_2SO_4, so erhält man zunächst eine amorphe M. von der ungefähren Zus. $Nb_2(C_2O_4)_5$, aus der Mutterlauge Oxalsäure, nach deren Abscheidung durch völliges Eindunsten über H_2SO_4 und Behandeln mit A. eine Lsg., die Gemenge von Niob- und Oxalsäure von wechselnder Zus. ausscheidet, und einen in W. unl., in Oxalsäure glatt l. Rückstand, der annähernd die Zus. $3Nb_2O_5$, $2C_2O_3$, $20H_2O$ besitzt, in dieser aber bei Wiederholung des Vers. nicht wieder erhalten werden kann, also keine einheitliche Verb. ist. Geht man von 1.05 g Nb_2O_5 und 4.95 g Oxalsäure aus, so erhält man nach dreiwöchigem Stehen der Lsg. über H_2SO_4 am Boden sehr wasserreiche monokline Kristalle mit 2.40% Nb_2O_5 und 55.35 C_2O_3, an den Wandungen verwitterte Teile. Werden letztere mit der Mutterlauge vereinigt und ebenso kristallisieren gelassen, so zeigen die mkr. einheitlichen Kristalle 17.13% Nb_2O_5, 44.69 bzw. 44.62 C_2O_3, also das Verhältnis $Nb_2O_5 : C_2O_3 : H_2O = 1 : 9.79 : 33.21$, wie es $Nb(HC_2O_4)_5$ verlangt. W. löst und spaltet unter B. von faserigen Aggregaten. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 70). — Dampft man die Lsg. von frisch gefälltem $Nb(OH)_5$ in Oxalsäure ein, so kristallisieren stark seidenglänzende asbestartige Fasern. L. in W. und in Oxalsäure. Die Lsg. ist fällbar durch die gewöhnlichen Reagentien, nicht bei Ggw. von wenig Weinsäure. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 76).

b) *Nioboxalsäuren.* b[1]) Nb_2O_5,C_2O_3,xH_2O. α) *Allgemeines.* — Kann aus dem Bleisalz durch H_2S nicht dargestellt werden. RUSS (a. a. O., 76). Ist nach den Leitfähigkeitsmessungen am NH_4-, K-, Rb- und Na-Salz [s. diese] wahrscheinlich sechsbasisch. RUSS (a. a. O., 89).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Der Rückstand, der beim Behandeln der zuletzt unter a) erwähnten Kristalle mit A. bleibt. — H_2SO_4 greift sehr schwer an. — Gef. 68.45% Nb_2O_5, 16.05 C_2O_3 (ber. 69.79, 18.69). RUSS (a. a. O., 72).

γ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Man löst aus 5.15 g Nb_2O_5 erhaltene Niobsäure in 12 g wss. Oxalsäure (geringer Rückstand von Niobtantaloxalat) und läßt über H_2SO_4 kristallisieren. Es scheidet sich ein (etwa der Formel $Nb_2O_5,5C_2O_3,21H_2O$ entsprechendes) Gemenge von großen klaren Kristallen mit einer krümligen M. aus, aus dem durch W. die Nadeln sofort, die krümligen Teile nach Aufquellen in Lsg. gehen. Durch zwölfstündiges Behandeln mit A. verschwinden die Kristalle, während die krümlige M. zurückbleibt, die mit A. so lange gewaschen wird, bis keine Oxalsäure mehr nachweisbar ist. — Die Komplexität ist gering. — W. quillt nicht auf und löst nicht. Oxalsäure löst ohne Quellung. RUSS

(a. a. O., 73). — Die Differenzen der Leitfähigkeiten [Näheres bei den einzelnen Verbb.] sind zwischen K- und Na-, K- und NH_4-, K- und Rb-Salz abnorm. Russ (a. a. O., 88). — Die folgenden Rkk. sind mit $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$ ausgeführt: CS_2 gibt unter Rotglut ein schwarzes Prod. [Näheres unter Nb und K (S. 251)], in dem Nb : (O + S) = 1 : 5 ist. Verhält sich gegen Cl, HCl und CCl_4 wie ein Gemenge von Nb_2O_5 und K_2CO_3. Setzt sich mit Cl bei 100° bis 350° und bei Rotglut, mit HCl-Gas bei Rotglut völlig in Nb_2O_5 und 6KCl um. CCl_4 färbt bei 200° schwarz (durch ausgeschiedenen C), setzt bei 300° in 25 Min. nicht vollständig in Nb_2O_5 und 6KCl um; bei dunkler Rotglut verflüchtigt sich $NbOCl_3$, bei stärkerer Hitze und kräftigerem CCl_4-Strom wird Nb_2O_5 völlig als $NbCl_5$, das sich in bernsteingelben Tropfen absetzt, entfernt, und es hinterbleibt KCl (gef. 42.32%, ber. 41.87). Russ (a. a. O., 76). — Verd. Lsgg. werden durch NH_3 nicht gefällt, aber bei Ggw. von Ta reißt dieser Nd. sämtliches Nb mit sich. Russ (a. a. O., 91). — Das Verhalten der Lsg. (0.2 g des K-Salzes in 10 ccm) gegen Metallsalze unterscheidet sich nur bei Ba, U und $Fe^{\cdots}$ von dem der Oxalsäure. Die Erdalkalisalze geben weiße Ndd.; $BaCl_2$ und $Ba(NO_3)_2$ einen dichtflockigen [s. a. unter Nb und Ba], $Sr(NO_3)_2$ und $CaCl_2$ ienen dichten kristallinischen (im Filtrat noch Nb). Die beiden letzteren sind l. in w. HCl, teilweise in Oxalsäure, völlig auf Zusatz von H_2SO_4. $(UO_2)(NO_3)_2$ [im Original UO_2NO_3] erzeugt einen gelben klein kristallinischen Nd., $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ geben keine Fällung. $Cr^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ bewirken erst nach langem Stehen geringfügige Ausscheidungen. $Fe^{\cdots}$ fällt einen anfangs hellen, später eigelben Nd., $Pb^{\cdot\cdot}$ einen weißen dichtflockigen [Näheres unter Nb und Pb], $Sn^{\cdot\cdot}$ einen blaßblauen. $Ag^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot}$ liefern weiße amorphe lichtempfindliche Ndd. $Hg^{\cdot\cdot}$ fällt nicht. Russ (a. a. O., 74). — Gef. 66.12% Nb_2O_5, 15.60 C_2O_3 (ber. 65.05, 17.47). Russ (a. a. O., 73).

b²) *Höhere Nioboxalsäure* [?]. — Die Leitfähigkeitsmessungen der mit $K_2C_2O_4$ versetzten Lsgg. von $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3$ [s. dort] lassen nicht mit Sicherheit den Schluß zu, daß ein Gemenge und nicht b²) vorliegt. Die chemischen Unterss. machen diese Annahme unwahrscheinlich. Weitere physikalisch-chemische Verss. sind notwendig. Russ (a. a. O., 90).

C. *Niob, Kohlenstoff und Stickstoff.* a) *Niobnitridkarbide.* — Von wechselnder Zus. [Gemenge?]. — 1. Erhitzt man Natriumniobat im Graphittiegel auf 1200°, so bilden sich, wahrscheinlich unter Einw. des atmosphärischen N, prächtig tief bronzefarbene Prismen, wohl dem Titannitridkarbid [ds. Handb. III, 1, 76] analog. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **66**, (1868) 183). — 2. Man erhitzt ein Gemenge aus 4 T. Nb_2O_5, 1 T. Zuckerkohle und 1 T. Na_2CO_3 in einem Kohlentiegel im Windofen auf den Schmp. des Gußeisens bis zu dem des Ni 6 bis 7 Stunden lang [Einzelheiten im Original]. Zur Reinigung pulvert man, digeriert bei gewöhnlicher Temp. mit konz. H_2SO_4, dann bei 50° oder 60° mit verd. (1 : 1 Vol.) und mit h. W., bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Man trocknet bei niedriger Temp. und kann dann noch zur weiteren Reinigung mit gasförmiger HCl bei Dunkelrotglut behandeln. A. Joly (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 506; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 142). — 3. Durch lange Einw. von NH_4CN bei lebhafter Rotglut auf Nb_2O_5 erhält man Prodd., die äußerlich denen nach (2) ähnlich sind. Doch ist die Umwandlung von Nb_2O_5 lange nicht so vollständig: So erhält man durch Angriff von Cl [s. unten] ein Gemenge von $NbCl_5$ und Nioboxychlorid; als Rückstand bleibt, außer fein verteiltem C, schwarzes Nioboxyd [Nb_2O_2?]. Joly. — Grauviolette stark glänzende lange Nadeln, bei niedrigerer Temp. olivengrüne kristallinische M. Verbrennt (das bei hoher Temp. erhaltene kristallisierte sehr schwer) bei hoher Temp. in O oder an der Luft unter Erglühen zu voluminösem Nb_2O_5, um so leichter, je stickstoffreicher es ist. Cl erzeugt $NbCl_5$, CCl_4 und Kohle, kein $NbOCl_3$. CuO und PbO werden in der Hitze unter beträchtlicher Wärme-

entwicklung reduziert. Beim Cu ist die Reduktion so heftig, daß es in geschm. Tropfen an die Gefäßwände geschleudert wird. Joly.

	2NbN,3NbC (α)	4NbN,5NbC (β)	NbN,5NbC (γ)	Joly (α)	Joly (β)	Joly (γ)
Nb	88.01	87.94	88.4	87.98	87.53	88.31
N	5.25	5.82	2.19	4.99	5.25	
C	6.74	6.24	9.41	6.80	6.44	9.75
	100.00	100.00	100.00	99.77	99.22	

Enthält wechselnde Mengen von Niobkarbid mit Niobnitrid, von letzterem um so weniger, je höher die Temp. war, da C aus dem anfangs erzeugten Niobnitrid N unter B. von Niobkarbid teilweise austreibt. — (α) beim Schmp. des Stahls erhaltene olivenfarbige kristallinische M. — (β) nicht so lange erhitzt wie (α). Joly.

b) *Nioboxynitridkarbid.* $Nb_2O_5N_5C$[?]. — Aus $NbOCl_3$ durch Zers. mit W. dargestellte Niobsäure wird durch Cyan schon bei Rotglut schnell zers. Bei Anwendung von mit $KHSO_4$ geschm. Nb_2O_5 ist die Einw. weniger vollständig. — Tief schwarzes Pulver. Leitet die Elektrizität gut. Nimmt beim Reiben im Achatmörser keinen deutlichen Glanz an. Oxydiert sich langsam beim Glühen an der Luft. Entwickelt mit schm. KOH viel NH_3. — Gef. 76.04% Nb, 10.54 N, 1.93 C (ber. 74.4, 11.0, 1.9). H. Rose (*Pogg.* **111**, (1860) 427). [S. a. unter (3) bei a).]

D. *Ammoniumnioboxalat.* $3(NH_4)_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,3H_2O$. — Man schm. Nb_2O_5 mit K_2CO_3 am Gebläse, löst die Schmelze in W., fällt die Lsg. durch n. HCl und trägt die gewaschene Niobsäure in eine Lsg. von überschüssigem Ammoniumdioxalat ein. Scheidet sich beim Umrühren unter Abkühlen, vollständiger beim Zusatz von Aceton aus. Man löst nochmals, läßt Ammoniumdioxalat auskristallisieren und fällt mit Aceton. — Schöne glänzende Kristalle. In wss. Lsg. Hydrolyse. Russ (a. a. O., 66). Aeq. Leitfähigkeit der Lsgg. bei 25° in reziproken Ohm (mit glatten Elektroden im Ostwald-[b] und Arrhenius-[B] Gefäß) nach Russ (a. a. O., 87):

v	32	64	128	256	512	1024	Δ
b	124.4	133.9	142.9	151.7	165.0	182.9	58.5
B	116.4	125.7	135.1	143.8	150.8	165.3	48.9

Gef. 29.87% Nb_2O_5, 47.57 bzw. 47.24 C_2O_3 (ber. 29.45, 47.47). Russ.

E. *Verbindungen von Niobhalogeniden mit organischen Basen.* E¹. *Von Niobchlorid.* — [S. a. bei $NbCl_5$ (S. 238).] *Mit Piperidin.* $NbCl_5,6C_5H_{11}N$. — Man fügt zu einer ziemlich konz. Lsg. von $NbCl_5$ in absol. A. Piperidin, Renz (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 103), Roy D. Hall u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1395), wäscht den Nd. mit einer Spur A., preßt zwischen Fließpapier und trocknet in der Leere über $CaCl_2$. — Weiße zu Sternen gruppierte Nadeln. Hygroskopisch. Beim Umkristallisieren zers. — Gef. 45.5% C, 8.9 H, 11.2 N (ber. 46.0, 8.5, 10.7). Renz.

E². *Von Nioboxychlorid.* a) *Mit Pyridinchlorhydrat.* α) $C_5H_5N.HCl,NbOCl_3$. α¹) Wasserfrei. — Aus 1 Mol. $NbOCl_3$ und 7 bis 8 Mol. Pyridinchlorhydrat wie b, α). — Schwach grünlichgelbe Kriställchen, u. Mk. zierliche Kristallskelette. Weinland u. Storz (*Ber.* **39**, (1906) 3057; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 235).

α²) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus 1 Mol. $NbOCl_3$ und 1 bis 2 Mol. Pyridinchlorhydrat wie b, β). — Farblose seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Weinland u. Storz.

	α[1]) Berechnet	Weinland u. Storz Gefunden		α[2]) Berechnet	Weinland u. Storz Gefunden	
N	4.2	4.2		4.0	4.1	
Nb	28.3	27.9	27.4	26.9	27.3	27.0
Cl	42.7	41.5	41.7	40.6	40.4	41.5

β) $2C_5H_5N.HCl,NbOCl_3,H_2O$. — Wie α[2]) mit Pyridin im großen Überschuß (10 Mol. auf 1 Mol. $NbOCl_3$). — Farblose durchsichtige große Prismen. Wird an der Luft schnell trübe und feucht. — Gef. 6.2% N, 20.2 Nb, 37.7 Cl (ber. 6.0, 20.2, 38.1). Weinland u. Storz.

b) *Mit Chinolinchlorhydrat.* α) $C_9H_7N.HCl,NbOCl_3$. — Bei jedem Verhältnis zwischen C_9H_7N und $NbOCl_3$. — 1. Man kocht einige Zeit eine Lsg. von $NbOCl_3$ (1 Mol.) im Becherglas, fügt eine h. Lsg. von Chinolinchlorhydrat (3 Mol.) in konz. HCl hinzu und läßt langsam erkalten. — 2. Bei mäßigem und kurzem Erwärmen einer Lsg. von $NbOCl_3$ (1 Mol.) im Reagenzrohr und Zusetzen einer w. Lsg. von Chinolinchlorhydrat (4 Mol.) in wenig konz. HCl. — Nach (1) schöne, fast farblose zu strahlenförmigen Büscheln vereinigte Nadeln; nach (2) grünlichgelbe flache gerade abgeschnittene Prismen. Zuweilen Durchkreuzungszwillinge. L. in w. abs. A. Mit W. zers. Weinland u. Storz.

β) $2C_9H_7N.HCl,NbOCl_3$. — B. unabhängig von der Menge des Chinolins. — Aus alkoh. HCl-Lsg. von $NbOCl_3$ oder $NbCl_5$ durch Zusatz einer Lsg. von Chinolinchlorhydrat in wenig alkoh. HCl und von so viel gesättigter alkoh. HCl, daß starke Abscheidung eintritt, Erwärmen mit A. zur Lsg. und Erkaltenlassen. Gute Ausbeute. — Farblose Nadeln. Sehr beständig. L. in w. A. und wss. Weinsäure. Weinland u. Storz.

	α) Berechnet	Weinland u. Storz Gefunden (1)		(2)		β) Berechnet	Weinland u. Storz Gefunden
N	3.7	3.5		4.10		5.1	5.1
Nb	24.6	24.3	24.6	24.6	24.6	17.2	17.1
Cl	37.1	36.1	36.2	36.9	36.4	32.3	32.4

E[3]. *Von Nioboxybromid.* a) *Mit Pyridinbromhydrat.* $C_5H_5N.HBr,NbOBr_3$. — Darst. wie bei b). — Orangerote Kriställchen wie bei E[2], a, α[1]). Wechselnder Gehalt an H_2O (wie bei b)). — Gef. 3.2% N, 18.3 bzw. 17.1 Nb, 61.7 bzw. 57.6 Br (ber. 2.7, 18.4, 62.7), sodaß Nb : Br = 1 : 4.0. Weinland u. Storz.

b) *Mit Chinolinbromhydrat.* $C_9H_7N.HBr,NbOBr_3$. — Man setzt zu 10 ccm einer Lsg. von $NbOBr_3$ (1 Mol.) in höchst konz. HBr 10 ccm 82%ig. HBr, erwärmt kurze Zeit, fügt eine w. Lsg. von 0.12 g Chinolin (1 bis 2 Mol.) in 6 ccm 25%ig. HBr zu, befreit die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle bald (damit sich keine Niobsäure abscheiden kann) auf Thon von der Mutterlauge und trocknet nur [sonst Zers.; s. unten] $^1/_2$ Stunde im Exsikkator. Bei Ggw. von mehr Chinolin krist. die Verb. schneller und infolgedessen kleiner. — Flache, gerade abgeschnittene orangerote Prismen, bei stärkerem Erhitzen der Lsgg. gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln. — Wechselnder Gehalt (gef. $^1/_2$, $1^1/_2$, $2^1/_2$ Mol.) an H_2O, aber infolge der Analogie mit den Chloriden wohl wasserfrei. Gef. 3% N, 16.0 Nb, 54.3 Br, sodaß N : Nb : Br = 1.2 : 1 : 4.0. Weinland u. Storz.

E[4]. *Von Niobjodid. Mit Pyridinjodhydrat* [?]. $6C_5H_5N.HJ,NbJ_5$ [?]. — Man kocht ein Lösungsgemisch von $NbCl_5$ in A. und Pyridin mit überschüssiger konz. wss.-alkoh. KJ-Lsg. und setzt Ae. hinzu. — Braune lange Nadeln. L. in A., unl. in Ae. — Gef. 18.27% C, 4.26 N, 1.97 H (ber. 18.28, 4.27, 1.84). Renz (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 106). — Weinland u. Storz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 227, 239) konnten den Körper nicht er-

halten oder größte Teil der Nb schied sich als Niobsäure ab). bezweifeln seine Existenz und betrachten ihn als ein Pyridinperjodid $C_5H_5N.HJ.J$, das innerhalb der Fehlergrenzen obige Mengen von C, N und H enthält.

NIOB UND KALIUM.

I. Niob, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumniobate.* A[1]. *Allgemeines.* — [Vgl. a. unter *Niobate* (S. 228).] — Nb wird beim Schmelzen mit KOH — auch mit K_2CO_3 und KNO_3, von Bolton (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 147), Muthmann, Weiss u. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 67) — zu Kaliumniobat oxydiert. Moissan (*Compt. rend.* **133**, (1901) 20; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 431). — Die getrocknete Niobsäure, auch die durch Schmelzen mit $KHSO_4$ bereitete, ist völlig l. in wss. KOH, weniger reichlich in K_2CO_3; die aus $NbOCl_3$ erhaltene fast vollständig l. in wss. K_2CO_3. Schm. man geglühte Nb_2O_5 mit KOH und behandelt mit W., so erhält man eine vollständige Lsg., ebenso nach dem Schmelzen mit K_2CO_3 bei hinreichender Hitze; dabei treiben 100 T. Nb_2O_5 47.22 bis 48.61 T. CO_2 aus (1 : 6 Mol.). H. Rose (*Pogg.* **113**, (1861) 109). [Vgl. a. S. 226 und S. 228.] Man erhält eine klare Lsg. der vor dem Gebläse vorzunehmenden Schmelze, wenn auf 1 Mol. Nb_2O_5 mehr als 1 Mol. K_2CO_3 kommt. Bei 1 Mol. K_2CO_3 treibt 1 Mol. Nb_2O_5 1 Mol. CO_2 aus, bei 3 und 5 Mol. K_2CO_3 2.5 Mol. F. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 53). — Die Lsgg. können bei jeder Verd. ohne Abscheidung gekocht werden, auch nach dem Abdampfen zur Trockne lösen sich die Rückstände wieder auf. In den Lsgg. bringt CO_2 erst nach langem Durchleiten in W. lösliche Ndd. hervor; die mit CO_2 gesättigten Lsgg. setzen beim Eindampfen Kristalle ab, welche aber zugleich $KHCO_3$ enthalten. Rose. [Vgl. a. S. 207 u. 215.]

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) $K_2O,3Nb_2O_5,5H_2O$. — Man kocht K_2NbOFl_3 mit $KHCO_3$, wobei fast sämtliches Nb niederfällt. — Leicht, pulverig, fast unlöslich. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 20).

b) $2K_2O.4Nb_2O_5,11H_2O$. — Man schm. gleiche Mol. Nb_2O_5 und K_2CO_3 zusammen, zieht die nach dem Erkalten kristallinische M. mit W. aus und preßt den Rückstand. — Gef. 12.81 % K_2O, 73.52 Nb_2O_5, 13.21 H_2O (ber. 12.89, 73.53, 13.58). B. Santesson (*Om några af metallen Niobiums föreningar, Upsala* **1875**; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 53). — Scheint der in W. unl. Teil der Schmelze von 0.4984 g K_2CO_3 und 0.96 g Nb_2O_5 (1 : 1 Mol.) zu sein. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 56).

a)			Marignac	b)		Santesson
K_2O	94	9.51	9.88	$2K_2O$	12.89	12.81
$3Nb_2O_5$	804	81.38	80.61	$4Nb_2O_5$	13.53	73.52
$5H_2O$	90	9.11	8.95	$11H_2O$	13.58	13.21
$K_2O.3Nb_2O_5,5H_2O$	988	100.00	99.44	$2K_2O.4Nb_2O_5,11H_2O$	100.00	99.54

c) $3K_2O.4Nb_2O_5$. — Man hält Nb_2O_5 mit ungefähr der doppelten Menge seines Gew. an K_2SO_4 mehrere Stdn. lang in einem Platintiegel auf Hellrotglut und wäscht gründlich. — Dünne durchsichtige perlmutterglänzende Blättchen. — Gef. 21.59 % K_2O, 78.41 Nb_2O_5 (ber. 20.83, 79.17). A. Joly (*Ann. sc. Éc. norm.* [2] **6**. (1877) 172).

d) $K_2O.Nb_2O_5$. — Man löst Nb_2O_5 bei lebhafter Rotglut in $CaFl_2$ im Platintiegel, schm. die daraus erhaltene kristallinische M. mit etwas K_2CO_3 (1 Aeq. zu 1 Aeq. Nb_2O_5) und läßt langsam abkühlen. Die Reinigung des an der Oberfläche des Schmelzkuchens und an den Wänden des Tiegels befindlichen Prod. ist erst nach mehrtägiger Behandlung mit verd. sd. H_2SO_4 (die das Prod. nicht angreift) und nach langen Waschungen als beendet anzusehen.

— Strohgelbe rechtwinklige Tafeln, nicht zum kubischen System gehörig. — Gef. (außer einer sehr kleinen Menge Fe_2O_3) 25.40% K_2O, 74.16 Nb_2O_5 (ber. 25.96, 74.04). A. Joly (a. a. O., 171).

e) $8K_2O,7Nb_2O_5,32H_2O$. — Wahrscheinlich identisch mit f). Balke u. Smith. — Scheidet sich aus beim langsamen Verdampfen der Lsg. unter g), Marignac, unter f). Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1652). — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9584 : 1 : 0.7083. Rhombische Bipyramiden o{111}, mit c{001}, a{100}, b{010}. (111) : (1$\bar{1}$1) = *59°20′; (111) : ($\bar{1}$11) = 62°12′; (111) : (001) = *45°40′. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 861).] Verliert bei 100° 23 Mol. H_2O (gef. 12.60, 12.80, 12.70% von Marignac, 12.80 von Balke u. Smith; ber. 12.93). Läßt sich unverändert umkristallisieren, nur ist es schwer, wieder gute Kristalle zu erhalten. Bildet eine übersättigte Lsg., die plötzlich ganz erstarrt. Leitet man CO_2 in die wss. Lsg., so scheidet sich etwas saures Salz ab; bei Abdampfen werden keine Kristalle mehr erhalten. Marignac.

			Marignac				Balke u. Smith
$8K_2O$	752	23.47	23.44	23.50			24.15
$7Nb_2O_5$	1876	58.55	58.30	58.40			58.31
$32H_2O$	576	17.98			17.40	17.30	17.61
$8K_2O,7Nb_2O_5,32H_2O$	3204	100.00					99.17

Durch Glühen fällt der Kristallwassergehalt zu klein aus, wahrscheinlich wegen Absorption von CO_2. Marignac.

f) $7K_2O,6Nb_2O_5,27H_2O$. — Wird gefällt durch Zusatz von A. zu einer wss. Lsg. von g), Lösen in W. und nochmaliges Fällen mit A. Man filtriert und wäscht mit A. und Ae. Aus einer wss. Lsg. scheidet sich g) aus. Balke u. Smith.

			Balke u. Smith
$7K_2O$	660	24.02	24.10
$6Nb_2O_5$	1602	58.30	58.21
$27H_2O$	486	17.68	17.83
$7K_2O,6Nb_2O_5,27H_2O$	2748	100.00	100.14

g) $4K_2O,3Nb_2O_5,16H_2O$. — Man schm. Nb_2O_5 mit 2 bis 3 T. K_2CO_3, Marignac, vor dem Gebläse, solange CO_2 entweicht, Balke u. Smith, löst in W. und verdunstet in der Luftleere, Marignac; läßt stehen. Balke u. Smith. — Klare ziemlich glänzende Kristalle. Monokline Prismen. a : b : c = 0.7120 : 1 : 0.5547; β = 95°41′. m{110} und b{010}, am Ende c{001}, k{021}, ω{11$\bar{1}$}, selten o{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *70°38′; (110) : (001) = *85°22′; (021) : (001) = 47°50′; ($\bar{1}$11) : (001) = *45°53′; (111) : (001) = 41°27½′; ($\bar{1}$11) : (010) = 65°23½′; ($\bar{1}$11) : (021) = 39°6½′; (021) : (110) = 68°1½′; (021) : ($\bar{1}$10) = 61°8½′. Balke u. Smith. [Auch von Marignac (*Oeuvres* **2**, 253) gemessen. Vgl. a. Groth (a. a. O., 861).] Isomorph mit $4K_2O,3Ta_2O_5,16H_2O$. Verwittert bald an der Luft. Verliert bei 100° 12 Mol. H_2O (gef. 14.70 u. 14.52%, ber. 14.71), löst sich aber dann noch vollständig in W. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schm. es teilweise in seinem Kristallwasser, wird dann trocken, bei Rotglut gelb, schm. aber nicht wieder. Marignac. L. in W. und in KOH. [Vgl. unter A.) (S. 248)]. W. E. von John (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2040). Die wss. Lsg. gibt bei langsamem Verdampfen Verb. e). Marignac.

			Marignac	Balke u. Smith	
$4K_2O$	376	25.61	25.32	25.90	26.11
$3Nb_2O_5$	804	54.77	53.88	54.22	54.49
$16H_2O$	288	19.62	19.20	19.77	19.39
$4K_2O,3Nb_2O_5,16H_2O$	1468	100.00		99.89	99.99

h) $3K_2O,2Nb_2O_5,13H_2O$. — Man fügt zur wss. Lsg. von e) oder g) überschüssiges KOH und engt langsam ein. — Rhombische Kristalle. Verwittert an der Luft schnell. Verliert bei 100° 7 Mol. H_2O (gef. 11.58%, ber.

11.98). Rhombisch: a : b : c = 0.9770 : 1 : 1,1722. Kombination von m{110} und e{011} gleich groß, a{101} klein. (110) : (1$\bar{1}$0) = *88°40′; (011) : (0$\bar{1}$1) = *99°04′; (101) : (10$\bar{1}$) = 79°37′; (110) : (011) = 57°48′; (110) : (101) = 33°20′. MARIGNAC. (Neu berechnet!)

Von nahezu derselben Zus. erhielt HERMANN (*J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 419) zwei Salze α) und β) durch Auflösen von feuchter Niobsäure in sd. wss. KOH (2 T. auf 1 T. trockene Niobsäure), Eindampfen, Trennen eines beim Erkalten sich abscheidenden weißen SiO_2- und NaOH-haltigen Salzes und Verdunsten in der Leere neben H_2SO_4. Beides monokline Kombinationen.

	Berechnet		MARIGNAC	HERMANN Gefunden α)	β)
$3K_2O$	282	26.80	26.22	27.24	28.33
$2Nb_2O_5$	536	50.95	51.06	49.45	50.78

i) $2K_2O,Nb_2O_5,11H_2O$. — Man schm. b) mit stark überschüssigem K_2CO_3, zieht mit W. aus und preßt den Rückstand. SANTESSON.

		SANTESSON	
$2K_2O$	28.75	28.55	28.84
Nb_2O_5	40.98	40.90	41.01
$11H_2O$	30.27	30.18	30.17
$2K_2O,Nb_2O_5,11H_2O$	100.00	99.63	100.02

k) $5K_2O,2Nb_2O_5$. — Schm. man 1 Mol. Nb_2O_5 mit mehr als 2 Mol. K_2CO_3 zusammen, so werden etwa 2.5 Mol. CO_2 ausgetrieben, sodaß das im Schmelzrückstand eingetretene Gleichgewicht sich durch die Ggw. dieser Verb. charakterisieren läßt. RUSS (a. a. O., 56).

l) $3K_2O,Nb_2O_5$. — Durch Glühen von $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$. — HCl zersetzt. RUSS (a. a. O., 60).

B. *Kaliumperniobate.* a) $KNbO_4,nH_2O$. — Beim Lösen von b) in W. und Stehenlassen oder kurzen Erwärmen. — Weißer amorpher Nd. U. Mk. durchsichtige Kügelchen. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 343).

b) $K_4Nb_2O_{11},3H_2O$. — Ist als eine Verb. der hypothetischen Pyroperniobsäure mit 4 At. aktivem O aufzufassen: $O_2.KO_2.OH.Nb.O.Nb.OH.KO_2.O_2,3H_2O$. — Man schm. Nb_2O_5 mit KOH (1 : 8 [wohl Mol., wie auch später]) im Silbertiegel, löst die Schmelze in wenig W., fügt in geringer Menge H_2O_2 hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, filtriert, setzt zum Filtrat H_2O_2 hinzu ($Nb_2O_5 : 10H_2O_2$), fällt mit dem gleichen Vol. A., wäscht den Nd. mit A. und Ae., trocknet auf Thon, löst in W., setzt H_2O_2 (Nb_2O_5 : 3 bis $4H_2O_2$) und wss. KOH ($Nb_2O_5 : {}^1/_2KOH$) zu und fällt mit etwa dem gleichen Vol. A. [BALKE u. SMITH erhielten so Verb. c).] — L. in W. Entwickelt beim Erwärmen O. Mit verd. H_2SO_4 entsteht H_2O_2, mit konz. H_2SO_4 ozonisierter Sauerstoff. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.

a)

	Berechnet	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY Gefunden
K_2O	19.10	18.10
Nb_2O_5	54.47	54.59
O (akt.)	6.50	6.72

b)

		MELIKOFF u. PISSARJEWSKY	
K_2O	32.75	32.43	32.06
Nb_2O_5	46.68	46.11	46.80
O (akt.)	11.15	11.50	10.85
H_2O	9.42		
$K_4Nb_2O_{11},3H_2O$	100.00		

c) K_3NbO_8. — 1. Man fügt zu der Lsg. des entsprechenden Kaliumniobats überschüssiges H_2O_2 bei Ggw. von K_2CO_3 oder KOH, fällt mit dem gleichen Vol. A. und wäscht den Nd. mit A. und Ae. aus. — 2. Eine w. Lsg. von 10 g der Verb. A,g) und 40 g KOH werden zu überschüssigem 3%ig. H_2O_2 gesetzt. — Nach (1) weißes Pulver, nach (2) sofort in kleinen, wohl ausgebildeten tetragonalen Kristallen. a : c = 1 : 0.844. Kombination von a{100}, c{001}, o{111}. Winkel der Kanten [100 : 010] und [100 : 111] = 49°50′; mkr. Messung. Vollkommen beständig an der Luft. L. in W. ohne Zers.; beim

Sieden der Lsg. entweicht Sauerstoff. CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1657).

	nach	BALKE u. SMITH (1)	(2)
K_2O	41.74	40.90	41.82
Nb_2O_5	39.38	39.35	39.45
O	18.88	18.96	18.91
K_3NbO_8	100.00	99.21	100.18

II. Niob, Kalium und Schwefel. A. *Kaliumniobsulfat.* — Konnte wie das NH_4-Salz [S. 233] wegen der sehr schweren Löslichkeit des K_2SO_4 in 80%ig. H_2SO_4 nicht dargestellt werden. OTT (*Dissert.*, 67).

B. *Kaliumsulfoniobate.* — Sind nach den Ausführungen unter C.) vielleicht erhältlich. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 81).

C. $K_{12}Nb_4O_3S_{19}$. — Man läßt CS_2 in ein Schiffchen fließen, das sich in einem nicht völlig bis auf Rotglut erhitzten Glasrohr befindet, den Dampf auf $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3$ wirken und nach einstündiger Einw., wobei sich zuerst H_2S, dann SO_2 entwickelt, im CS_2-Strom erkalten. Rückstand 63.56% der angewandten Verb. — Schwarzbraun. Bildet schon an der Luft H_2S. Wasser reagiert heftig unter Entw. von H_2S und B. eines gelben Nd. (wahrscheinlich S) neben einem grauen. — Gef. 40.14% S und, aus der ursprünglichen Verb. auf die neue umgerechnet, 31.41 K, 25.20 Nb, Summe 96.75. Also K : Nb : S = 1 : 0.33 : 1.56. Nimmt man an, daß der Rest nur O wäre und von einer unvollkommenen Schwefelung des Nb_2O_5 herrührte, so ergibt sich die Zus. $K_{12}Nb_4O_3S_{19}$. K liegt nahe als K_2S_2 vor, sodaß die Formel wäre $6K_2S_2,Nb_4O_3S_7$. Da aber im Rest von 3.25 neben O auch C vorhanden ist, so ist Nb : S = 4 : < 7, sodaß statt $Nb_4O_3S_7$ eine zwischen $Nb_2O_2S_3$ und Nb_2OS_4 stehende Formel zu setzen wäre. — Die Schwefelung von Nb_2O_5 scheint demnach stufenweise vor sich zu gehen, und es ist daher nicht ausgeschlossen, daß man bei richtigem Arbeiten zu Nb_2S_5 bzw. bei noch höherer Temp., wobei K_2S_2 in K_2S übergeht, zu Sulfoniobaten, z. B. K_3NbS_4, gelangt. RUSS.

III. Niob, Kalium und Halogene. A. *Kaliumniobfluorid.* K_2NbFl_7. — [Darst. und Analysen auch bei Trennung von Nb und Ta (S. 206).] — 1. Man löst unter Erwärmen K_2NbOFl_5,H_2O in HFl und läßt erkalten. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 34). — 2. Man löst $K_2Nb_3O_6Fl_5$ [S. 254] in wenig HFl, setzt etwas $KHFl_2$ zu, verdampft zur Kristallisation, läßt erkalten, krist. aus ein wenig mit HFl versetztem h. W. um und preßt zwischen Fließpapier. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1688). — Kleine sehr glänzende Nadeln, oft zu Warzen vereinigt. Rhombisch. a : b : c = 0.6682 : 1 : 0.4699. Kurze Prismen von m{110}, b{010} mit q{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *67°30′; (011) : (010) = *64°50′. [Neu berechnet von ARZRUNI (*Physikal. Chem. der Kryst.* **1893**, 110 Anm.). Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 574).] Mit der Ta-Verb. isomorph. MARIGNAC (a. a. O.; *J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 462). Nicht isomorph mit K_2TiFl_6. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1240). Verliert bei 80° HFl und noch vor dem Glühen 12.25% HFl. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 388). Bei 100° noch haltbar; verliert bei weit höherer Temp. HFl. Nimmt beim Schmelzen mit PbO bei Rotglut nicht an Gew. ab. Riecht an feuchter Luft auch in der Kälte nach HFl und verwandelt sich allmählich in K_2NbOFl_5. Die Lsg. in h. W. liefert beim Erkalten reichlich K_2NbOFl_5,H_2O und hinterläßt eine sehr saure Mutterlauge. MARIGNAC.

	Berechnet von KRÜSS u. NILSON		MARIGNAC		KRÜSS u. NILSON
2K	78.2	25.62	25.46	25.82	26.06
Nb	94.0	30.80	30.80	30.66	31.34
7Fl	133.0	43.58	42.10	44.42	
K_2NbFl_7	305.2	100.00	98.36	100.99	

Die Best. des Fl in dieser und in den folgenden Verbb. ist mit unvermeidlichen Fehlern behaftet. MARIGNAC.

B. *Kaliumperniobfluorid*(?). — Kann aus der Lsg. von $K_2NbO_2Fl_5,H_2O$ [S. 254] in konz. HFl bei Ggw. von H_2O_2 nicht erhalten werden. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 205).

C. *Kaliumnioboxyfluoride.* a) $K_4Nb_3O_3Fl_{13},2H_2O$. — Bildet sich in der Mutterlauge von b,β) wenn der Überschuß an $NbOFl_3$ noch größer ist, MARIGNAC; in Lsgg., die KFl und $NbFl_5$ im Verhältnis 1 : 4 Mol. enthalten. G. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1662). — Triklin. Fast rechtwinklige Prismen von m{110}, μ{1$\bar{1}$0} und c{001}, deren Winkel zueinander zwischen 87° und 93° liegen. Kleine Flächen von r und ρ liegen ungleich geneigt gegen die drei herrschenden Flächen. Wegen mangelhafter Flächenbeschaffenheit nicht genau meßbar. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 580).] Bei 110° entweicht H_2O nur teilweise, vollständig bei 180°. MARIGNAC.

b) $K_5Nb_3O_3Fl_{14},H_2O$. — Aus einer mit nicht hinreichendem KFl versetzten Lsg. von Niobsäure in HFl kristallisiert zuerst c), aus der Mutterlauge b). — Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.596 : 1 : 0.400. β = 104°28′. Pseudohexagonale Prismen von m{110}, b{010}, r{101}, q{011}, s{103}. Immer mehrere Prismen mit einander verwachsen, sodaß am Ende eine Vertiefung entsteht. (110) : (1$\bar{1}$0) = *60°0′; (011) : (0$\bar{1}$1) = 42°20′; (110) : (101) = *53°22′; (101) : (103) = *17°30′; (110) : (011) = 67°32′; (110) : (103) = 67°39′; (011) : (101) = 35°26′; (011) : (103) = 24°0′. [Vgl. a. P. GROTH (a. a. O., 579).] MARIGNAC; BALKE u. SMITH. Verliert H_2O nur unvollständig bei 100°, darüber entweicht HFl. Verspritzt beim Erhitzen auf dem Platinblech, schm. dann ziemlich leicht, wird aber bald wieder fest und gelb, beim Erkalten wieder weiß. MARIGNAC.

a)			MARIGNAC		BALKE u. SMITH
4K	156	20.29	20.44	20.17	
3Nb	282	36.67	36.41	36.69	
3O	48	6.24			
13Fl	247	32.12	31.40		31.70
$2H_2O$	36	4.68	4.70	4.70	4.66
	769	100.00			
$K_4Nb_3O_3Fl_{13},2H_2O$					

b)			MARIGNAC		BALKE u. SMITH
5K	195	24.10		23.94	
3Nb	282	34.86	34.01	34.16	
3O	48	5.93			
14Fl	266	32.88	31.84		33.61
H_2O	18	2.23	2.00		2.31
	809	100.00			
$K_5Nb_3O_3Fl_{14},H_2O$					

c) K_2NbOFl_5. α) *Wasserfrei.* — Durch Umkristallisieren von K_2NbFl_7 aus w. W. und Trocknen bei 100°. — Gef. 27.42 % K, 32.90 Nb (ber. 27.61, 33.19). G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1887**, Nr. 5; *Ber.* **20**, (1887) 1687).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Gewöhnliches Endprod. bei der Verarbeitung von Niobmineralien [s. S. 206]. — Krist. unter gewöhnlichen Verhältnissen aus einer mit KFl versetzten Lsg. von Niobsäure in HFl und bildet sich beim Umkristallisieren aller anderen Kaliumnioboxyfluoride. — Aus reinem W. in sehr dünnen (fettig anzufühlenden, PICCINI) Blättchen, bei kleinem Überschuss von HFl in dünnen noch meßbaren Täfelchen. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.992 : 1 : 0.980. β = 103°46′. Dünne Blättchen von c{001}; vorherrschend mit m{110} und ξ{33$\bar{1}$}; seltener η{33$\bar{2}$}, a{100}, ω{11$\bar{1}$}, ρ{10$\bar{1}$}, σ{30$\bar{1}$}. Angenäherte Messung: (110) : (1$\bar{1}$0) = 87°52′; (33$\bar{1}$) : (3$\bar{3}$1) = *89°50′; (00$\bar{1}$) : (33$\bar{1}$) = 85°52′; (00$\bar{1}$) : (33$\bar{2}$) = 72°20′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 60°33′; (001) : (100) = 76°14′; (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) = *51°26′; (00$\bar{1}$) : (30$\bar{1}$) = 84°09′; (10$\bar{1}$) : (33$\bar{1}$) = *53°26′. [Vgl. a. GROTH (a. a. O., 578).] Isomorph mit Kaliumtitanfluorid und Kaliumwolframoxyfluorid. Verliert fast sämtliches H_2O bei 100°, läßt sich aber ohne weitere Zers. auf 180° bis 200° erhitzen und löst sich dann noch vollständig in W. So getrocknet verliert es durch Schmelzen bei Rotglut nur unerheblich an Gew. unter Verbreitung eines Geruchs nach HFl. MARIGNAC. Die Elektrolyse der Schmelze gibt an der Kathode Nb_2O_4 [s. S. 223]. F. OTT (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München*

[Techn. Hochschule] **1911**, 52); korrodiert nur die Pt-Anode unter B. von Pulver. MARIGNAC. — L. bei 17° bis 21° in 12 bis 13 T. W., weit reichlicher in sd. und HFl enthaltendem. MARIGNAC. Die von MARIGNAC angegebene Löslichkeit in k. W. von 1 : 125 [?] ist sicher größer. W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 61). Die Löslichkeit wird durch H_2O_2 herabgesetzt, durch HFl vermehrt (Unterschied von Ti). ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 211). Sie wird durch KBr und KJ vermindert. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1246). [Vgl. a. LARSSON (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 192).] — Die Lsg. ändert sich beim Erhitzen nicht, sodaß auf diese Weise verunreinigendes Ta entfernt werden kann, MARIGNAC; läßt bei anhaltendem Kochen e) [s. dieses] fallen. KRÜSS u. NILSON. Auch beim Kochen mit W., das etwas HFl enthält, fällt [aus verunreinigtem] noch das unl. $2K_2TaFl_7,Ta_2O_5$ [s. dieses]. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 48). Der elektrische Widerstand der Lsg. ist sehr hoch. [Elektrolyse s. S. 221.] PENNINGTON (a. a. O., 54). [Verhalten der Lsg. gegen KOH und andere Verbb. siehe S. 215.] Durch Elektrolyse wss. oder HCl-saurer Lsgg. ist eine nennenswerte Reduktion nicht zu erzielen. Elektrolysiert man die wss. Lsg. (4.8 g in 150 ccm W., entsprechend 1 % Nb) zwischen Platindrahtnetz oder Bleiblech als Kathode und einem in Pergamentpapier eingeschlossenen kleinen Platinblech als Anode, so scheidet sich [wohl mit 0.1 Amp./qdm] unter Absturz des Eigenpotentials der Lsg. ein schwarzer Körper ab; bei 1 Amp. wird $Nb(OH)_5$ erhalten, das bei 2 Amp. etwas braun wird; die Färbung wird durch Zusatz von HFl aufgehoben und dauernd verhindert. Die Lsgg. in konz. und verd. HCl geben mit Platinkathode reichlich $Nb(OH)_5$ ohne Blau- oder Braunfärbung, mit Bleikathode eine sehr geringe Menge braunen Reduktionsproduktes. OTT (*Dissert.*, 50).

		MARIGNAC	Mittel
K	25.91	25.82 bis 26.02	25.92
Nb	31.23	30.97 „ 31.29	31.12
O	5.32		
Fl	31.56	30.62 „ 32.22	31.72
H_2O	5.98	5.75 „ 5.98	5.87
K_2NbOFl_5,H_2O	100.00		

	OSBORNE		
K	25.97	26.07	26.13
NbO	36.87	36.92	36.84
Fl	31.19	31.09	31.13
H_2O	5.97	5.92	5.90
K_2NbOFl_5,H_2O	100.00	100.00	100.00

PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 22) findet 44.7 % Nb_2O_5 (ber. 44.5). — Nach der Methode von MARIGNAC aus Columbit von Brancheville, Conn., mehrere Male umkrist. Beim Kochen mit W. scheidet sich kein Tantaloxyfluorid ab. Gehalt an Ti 0.0066 %. T. B. OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 329). — [Analysen auch bei Trennung von Nb und Ta (S. 206).]

d) K_3NbOFl_6. — 1. Durch Zusatz von überschüssigem KFl zu der Lsg. von b). MARIGNAC. — 2. Durch Konzentrieren einer Lsg. von 40 g K_2NbOFl_5,H_2O und 30 g KFl. CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1662). — 3. Durch Schmelzen von Nb_2O_5 mit überschüssigem $KHFl_2$. BAKER (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 761). — Anscheinend Würfel ohne andere Flächen, MARIGNAC; aber an den Kanten vieler der glänzenden Kristalle (nicht im Innern) sehr schwache Doppelbrechung, BALKE u. SMITH, ohne Wrkg. auf polarisiertes Licht, daher regulär. BAKER. Bei 100° beständig, verliert beim Rotglühen im geschlossenen Tiegel nicht erheblich an Gew. Beim Auflösen in h. W. entsteht reichlich Verb. c, β). MARIGNAC.

		MARIGNAC			BAKER
K	34.31	33.91	34.34	34.12	34.24
Nb	27.57	27.67	27.50	27.64	
O	4.69				
Fl	33.43	32.49			
K_3NbOFl_6	100.00				

	Berechnet	BALKE u. SMITH Gefunden
Nb_2O_5	39.15	38.97
Fl	33.43	33.14

e) $K_2Nb_3O_6Fl_5$. — Man kocht die verd. Lsg. von c,β) lebhaft 12 Stunden unter Ersatz des verdampfenden W., wäscht mit W. und trocknet (zur Analyse) bei 110°. Da nach $3(K_2NbOFl_5,H_2O) = K_2Nb_3O_6Fl_5 + 4KHFl_2 + 2HFl$ Fluorwasserstoff frei und als $KHFl_2$ entsteht, der e) in c) überführt, hört die B. der Verb. nach einiger Zeit auf. Man muß dann aus der Mutterlauge c,β) kristallisieren, einige Male mit W. waschen und wieder lösen. — Weißes zartes Pulver, u. Mk. aus sehr kleinen zu Aggregaten vereinigten Kristallen zusammengesetzt. Bei 110° an der Luft unverändert. Ll. in HFl [s. vorher]. Krüss u. Nilson (a. a. O., 1689).

			Krüss u. Nilson		
2K	78.2	14.19	13.70	13.91	
3Nb	282.0	51.16	50.82	50.65	
6O	96.0	17.42			
5Fl	95.0	17.23			16.29
$K_2Nb_3O_6Fl_5$	551.2	100.00			

D. *Kaliumniobperoxyfluorid. Bzw. Kaliumfluoxyperniobat.* $K_2NbO_2Fl_5,H_2O$. — Durch Lösen von K_2NbOFl_5,H_2O in w. 3%ig. H_2O_2. Die Lsg. zeigt einen Stich ins Gelbliche und krist. beim Erkalten reichlich. Bei zweimaligem Umkristallisieren verschwindet der schwach gelbe Ton der Blättchen. Man trocknet zwischen Filtrierpapier. — Weiße feine sich fettig anfühlende Blättchen. Piccini (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 22). Die Gelbfärbung [s. oben] erscheint wieder beim Lösen in H_2O_2 enthaltendem W. und wird noch intensiver beim Zusatz von HFl. Die Färbung der höheren Oxyde ist dem Nb charakteristisch und ist nicht der Anwesenheit von Ti zuzuschreiben. Roy D. Hall u. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 204; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1396). Luftbeständig. Verliert bei 100° H_2O, über 150° auch O, was auf Vorhandensein von aktivem O schließen läßt. Piccini. L. in W. Die Löslichkeit wird vermindert durch Zusatz von H_2O_2, vermehrt durch HFl. [Über die Benutzung dieser Löslichkeitsverhältnisse zur Trennung von Kaliumtitanfluorid, bei dem das umgekehrte Verhalten vorliegt, s. Original.] Hall u. Smith.

		Piccini		Hall (1)	Hall (2)
K	24.60	25.34	K_2SO_4	54.84	54.85
Nb	29.66	29.49	Nb_2O_5	41.84	42.34
O	5.05	4.57		5.16	5.00
O	5.05				
Fl	29.97	3.03	[? H. K.]		
H_2O	5.67	5.60		5.44	5.48
$KNbO_2Fl_5,H_2O$	100.00				

(2) aus einem Gemenge von 48%ig. HFl und 3%ig. H_2O_2 (1 : 1) durch Umkristallisieren erhaltene gelbe Kristalle mit grünlichem Stich, zwischen Fließpapier getrocknet und sofort gewogen. Ber. 54.89% K_2SO_4, 42.28 Nb_2O_5. Hall u. Smith.

E. *Kaliumfluorid-Niobpentoxyde.* a) $KFl,Nb_2O_5,3H_2O$. — Man verfährt wie bei b) mit 1 bis 1.3 T. KFl. — U. Mk. farblose prismatische Kristalle. Verliert das H_2O über H_2SO_4, nimmt es an der Luft wieder auf. Petersen (*J. prakt. Chem.* [2] **40** (1889) 287).

b) $3KFl,2Nb_2O_5,5H_2O$. — Man fügt 1 T. Nb_2O_5 zu 3.25 T. schm. KFl und erhitzt im offenen Platintiegel so lange, bis Nb_2O_5 in Lsg. geht, behandelt nach dem Erkalten mit sd. W., bringt als fein geriebenes Pulver durch Schlämmen auf das Filter und trocknet. — Blättrig-kristallinisches Pulver, ohne bestimmte Formen. Petersen.

		Petersen			
K	14.66	15.06		14.59		
Fl	7.12		7.39		7.25	
Nb_2O_5	66.97	67.56		67.03		67.16
H_2O	11.25	11.54		11.88		
$3KFl,2Nb_2O_5,5H_2O$	100.00					

F. *Kaliumnioboxyfluorid-Fluorhydrat.* K_3NbOFl_6,HFl. — Aus Lsgg. mit überschüssigem HFl und KFl, MARIGNAC; am besten aus solchen, in denen KFl : HFl : $NbFl_5$ = 1.8 : 1.2 : 1. CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1910) 1662). — Aus konz. Lsgg. in dünnen Nadeln, bei langsamer Kristallisation in sehr schönen Prismen. Isomorph mit K_3SnFl_7,HFl [ds. Handb. VI, 1, 353]. BALKE u. SMITH. Monoklin prismatisch. a:b:c = 0.6279:1:0.4900. β = 93°14'. Kombination von m{110}, o{111}, ω{11$\bar{1}$}, seltener a{100}, b{010}, c{001}. Häufig Zwillinge nach a. (110):(1$\bar{1}$0) = *64°10'; (111):(1$\bar{1}$1) = *41°10'; (11$\bar{1}$):(1$\bar{1}\bar{1}$) = 43°17'; (11$\bar{1}$):(110) = 48°50'; (111):(110) = *45°52'; (110):(001) = 87°15'. MARIGNAC. [Vgl. GROTH (a. a. O., 574); BALKE u. SMITH.] Verliert an der Luft seinen Glanz. BALKE u. SMITH. Bei 100° beständig. Verliert bei Schmelzhitze unter Entw. von starkem Geruch nach HFl 6% an Gew. (ber. für HFl 5.54); beim Schmelzen mit PbO 2.8% (ber. für 1/2 Mol. H_2O : 2.49). MARIGNAC.

			MARIGNAC		BALKE u. SMITH
K	32.41	32.37	32.32	32.35	
Nb	26.04	25.96	25.89	25.75	
O	4.43				
H	0.28				0.29
Fl	36.84	37.80			36.91
$K_3NbOHFl_7$	100.00				

G. *Kaliumniobochlorid* (?). — Eine Verb. mit dreiwertigem Nb konnte ebensowenig wie eine NH_4-Verb. [S. 242] isoliert werden. OTT (*Dissert.*, 67).

IV. Niob, Kalium und Kohlenstoff. *Kaliumnioboxalate.* a) *Allgemeines.* — Isoliert konnte nur Verb. b) werden. In Lsg. kann man bei Verwendung von 5 Mol. K_2CO_3, 1 Mol. Nb_2O_5 und 10 Mol. Oxalsäure vielleicht $5K_2O,Nb_2O_5,10C_2O_3$ erhalten, das sich beim Kristallisieren in b) und Kaliumtetraoxalat spaltet. $K_2O,Nb_2O_5,2C_2O_3$ kann analog der Darst. von b) nicht gewonnen werden, sondern es scheidet sich wieder zunächst Kaliumtetraoxalat, dann b) aus. — Die Lsg. von Niobpentoxydhydrat in Lsg. von Kaliumdioxalat liefert zunächst Kaliumtetraoxalat; aus der Mutterlauge Nb_2O_5 enthaltende nicht einheitliche Prodd. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 52).

b) $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$. — Man schm. 16 g (1 Mol.) geglühtes Nb_2O_5 mit 24.7 g K_2CO_3 (3 Mol.) in einer Platinschale am Gebläse, löst die Schmelze in W., filtriert von dem Rückstand (wahrscheinlich Tantaloxalat), läßt das Filtrat in eine Lsg. von 45 g (6 Mol.) Oxalsäure fließen, engt ein, nutscht ab und trocknet zwischen Fließpapier. Ausbeute etwa 50 g. Trägt man die Schmelze unmittelbar in wss. Oxalsäure ein, so stört die Mitabscheidung von Kaliumtetraoxalat. Aus der Mutterlauge wird dieselbe Verb. durch Konzentrieren und Versetzen mit dem zwei- bis dreifachem Vol. Aceton gewonnen. Fällen mit A. gibt Prodd., die bis 1.3% C_2O_3 zu wenig enthalten. — Große kugelförmige Kristalle. Kann aus Aceton unverändert umkrist. werden, aus A. nicht. Verliert bei 36-stündigem Stehen über H_2SO_4 nahezu 2 Mol. H_2O (gef. 3.22%, ber. 3.3), 2 Mol. vollständig bei 60° bis 65° (gef. 3.3%), den Rest bei 150° (gef. 6.47%, ber. 6.84) fast ohne Zers. Die Zers. beginnt bei 150°. RUSS (a. a. O., 58). — Aeq. Leitfähigkeit der Lsgg. bei 25° in reziproken Ohm (b und B. mit blanken Elektroden im Ostwald- und Arrhenius- Gefäß) nach RUSS (a. a. O., 87, 89):

v	16	32	64	128	256	512	1024	Δ
b	101.0	110.2	120.3	131.0	141.4	153.9	172.2	62.0
B	103.2	110.1	121.3	129.4	137.7	146.2	162.4	52.3

Im Gemisch mit 1 und 2 Mol. Kaliumdioxalat:

v $K_2O : Nb_2O_5 : C_2O_3$	16	32	64	128	256	512	1024	Δ
4 : 1 : 8	105.5	115.5	125.8	135.3	144.0	152.8	167.0	51.5
5 : 1 : 10	104.8	114.9	126.8	137.2	147.9	159.5	177.5	62.6
Kaliumbioxalat	(104.8)	119.6	131.2	144.9	162.1	181.8	209.1	(89.5).

— Die wss. Lsg. reagiert gegen verschiedene Indikatoren (z. B. Phenolphtalein) sauer. [Rkk. gegen CS_2, Cl, CCl_4, HCl und gegen Metallsalze s. unter Nioboxalsäure (S. 245).] Russ (a. a. O., 61 und 74).

				Russ			
K_2O	26.75	26.65	26.72	26.84	26.49	Mittel	26.68
Nb_2O_5	25.40	25.62	25.52	25.67	25.84	„	25.66
C_2O_3	40.99						41.09
H_2O	6.86						6.47
$3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$	100.00						99.90

c) $5K_2O,Nb_2O_5,10C_2O_3,xH_2O$(?). — Konnte [vgl. a. unter a)] weder durch schnelle noch durch langsame Kristallisation der aus der Schmelze von 5 g Nb_2O_5 mit 12.9 geglühtem K_2CO_3 gewonnenen Lsg. nach Zusatz von 23.5 g Oxalsäure erhalten werden; auch nicht durch Zusatz von 1 g $K_2C_2O_4$,aq und 0.7 g Oxalsäure zu der konz. Lsg. von 2.8 g der Verb. b) und vollständiges Verdunsten über H_2SO_4. Selbst im letzteren Falle tritt Spaltung in b) und Kaliumtetraoxalat ein. Russ (a. a. O., 68).

NIOB UND RUBIDIUM.

A. *Rubidiumniobate.* a) $3Rb_2O,4Nb_2O_5,9^1/_2H_2O$. — Durch Schmelzen von Nb_2O_5 mit einer beschränkten Menge Rb_2CO_3 oder durch Erhitzen von b) bis zum Schmp. — Feine seidenglänzende Nadeln. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1653).

b) $4Rb_2O,3Nb_2O_5,14H_2O$. — Man schm. 15 g Nb_2O_5 mit 20 g Rb_2CO_3, nimmt die Schmelze mit W. auf, filtriert von den ungelösten feinen Nadeln [der Verb. a)] ab und konz. das Filtrat. [Analyse (α).] Die Schmelze aus 10 g Nb_2O_5 und 25 g Rb_2CO_3 ist völlig l. in W. [Analyse (β).] — Monokline Kristalle. a : b : c = 0.8815 : 1 : 1.0491; β = 95°53'. Herrschende Formen o{111} und ω{11̄1}; untergeordnet a{100}, b{010}, c{001}. (111):(11̄1) = *65°13'; (111̄):(11̄1̄) = *70°36'; (111):(1̄11) = *78°35'; (100):(001) = 84°7'; (111):(001) = 54°35'; (111):(100) = 48°7'; (111):(111̄) = 64°30'. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 1653).] Isomorph mit dem Ta-Salz und den Cs-Salzen des Nb und Ta. — Verliert an der Luft langsam H_2O. Beim Erhitzen im Platintiegel geht H_2O völlig fort und bildet sich eine durchsichtige Fl., die beim Erkalten zu einer kristallinischen M. erstarrt [vgl. a)]. Ein Teil der M. löst sich in W. unter Zurücklassen von Nadeln (wohl a)). Wird an der Luft feucht und matt. Ll. in Wasser. Balke u. Smith.

a)		Balke u. Smith
Rb_2O	31.17	30.66
Nb_2O_5	59.33	60.33
H_2O	9.50	9.52
$3Rb_2O,4Nb_2O_5,9^1/_2H_2O$	100.00	100.51

b)		Balke u. Smith (α)	Balke u. Smith (β)
Rb_2O	41.53	42.20	41.66
Nb_2O_5	44.48	44.26	44.63
H_2O	13.99	14.10	13.82
$4Rb_2O,3Nb_2O_5,14H_2O$	100.00	100.56	100.11

B. *Rubidiumperniobat.* Rb_3NbO_8 — Man setzt einen Überschuß von H_2O_2 zu einer Lsg. von 10 g Rb_2CO_3 und 4 g der Verb. A, b) und fällt mit dem gleichen Vol. A. Der Nd. ist mit A. und Ae. zu waschen und an der Luft zu trocknen. — Weißes kristallinisches Pulver. Luftbeständig. Wird am Lichte dunkel. Ll. in w. W.; beim Sieden der Lsg. entweicht Sauerstoff. — Gef. 58.34 % Rb_2O, 27.66 Nb_2O, 13.26 O, zusammen 99.26 (ber. 58.68, 27.93, 13.39). Balke u. Smith.

C. *Rubidiumniobfluoride.* a) $RbNbFl_6$. — Durch dreimaliges Umkristallisieren der Verb. D.) aus 35 % ig. HFl. — Kleine Nadeln. Balke u. Smith.

b) Rb_2NbFl_7. — Man fügt zu der Lsg. von Nb_2O_5 in HFl die ber. Menge RbFl, verjagt den Überschuß der HFl durch Verdampfen auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand in h. W. auf und läßt freiwillig kristallisieren. Die Mutterlauge gibt bei geringem Konzentrieren kleine glänzende, selbst irisierende Kristalle, die bei kurzem Stehen in die gewöhnlichen übergehen. Trocknen zwischen Fließpapier. — Weiße mkr. Platten. Ll. in W., auch bei Ggw. von HFl. Unl. in Alkohol. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 58). — Auf die angegebene Art entsteht Rb_2NbOFl_5. Balke u. Smith (a. a. O., 1663).

a)	Balke u. Smith	
RbFl	35.67	35.72
$NbFl_5$	64.33	64.40
RbFl,$NbFl_5$	100.00	100.12

b)	Berechnet	Pennington Gefunden
RbFl	52.45	52.40
Nb_2O_5	33.65	33.50

[Die %-Zahlen unter b) aus den im Original gegebenen Gew.-Mengen ber.]

D. *Rubidiumnioboxyfluorid.* Rb_2NbOFl_5. — Aus der Lsg. von 2 Mol. RbFl und 1 Mol. $NbOFl_3$ mit Umkristallisieren (α). Auch bei Überschuß an RbFl (β). — Dünne perlmutterglänzende Platten. Balke u. Smith.

	Berechnet	Balke u. Smith Gefunden (α)	(β)
Rb	45.54	45.54	45.66
Nb	24.90	24.94	24.83
Fl	25.30	25.15	

E. *Rubidiumniobperoxyfluorid.* $Rb_2NbO_2Fl_5,H_2O$. — Man löst Verb. D.) in verd. H_2O_2 und konz. die gelbe Lsg. — Dünne gelbe Platten, die aus HFl und H_2O_2 enthaltendem W. umkrist. werden. — Gef. 41.77% Rb 23.19 Nb, 3.95 akt. O, 23.16 Fl, 4.36 H_2O (ber. 41.76, 22.83, 3.91, 23.20, 4.39). Balke u. Smith.

F. *Rubidiumnioboxychlorid.* Rb_2NbOCl_5. *Bzw. Rubidiumchloroniobat.* — Man löst Niobpentoxydhydrat in höchst konz. HCl, setzt eine stark HCl-saure Lsg. von RbCl im Überschuß hinzu (oder vermischt die Lsgg. von 3 bis 5 Mol. RbCl und 1 Mol. $NbOCl_3$ in starker HCl, ohne zu erwärmen) und leitet bei 0° HCl ein. Niobsäure wird durch wenig Mutterlauge abgeschlämmt. — Gelbe reguläre Oktaeder. Weniger beständig als das Cäsiumsalz. L. in HCl. Weinland u. Storz (*Ber.* **39**, (1906) 3057; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 233).

G. *Rubidiumnioboxybromid.* Rb_2NbOBr_5. — Man verfährt wie beim Cäsiumsalz, erwärmt aber nur schwach und nimmt auf 1 Mol. $NbOBr_3$ 4 bis 5 Mol. RbBr. — Dunkelrote kleine Oktaeder. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Weinland u. Storz.

F.)	Berechnet	Weinland u. Storz Gefunden	
Rb	37.3	36.9	36.7
Nb	20.5	20.7	20.6
Cl	38.7	37.9	37.5

G.)	Berechnet	Weinland u. Storz Gefunden
Rb	25.1	25.1
Nb	13.8	13.65 (Mittel)
Br	58.7	57.9

H. *Rubidiumnioboxalat.* $3Rb_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$. — Entsprechend wie beim K-Salz [S. 255] aus 12.5 g geglühtem Rb_2CO_3, 4.8 g Nb_2O_5 und 13.6 g Oxalsäure. Rb_2CO_3 reagiert glatt auf Nb_2O_5 beim Schmp. des Rb_2CO_3. Es werden 2 Mol. CO_2 abgespalten. Die durchsichtige, nach dem Erkalten farblose Schmelze ist ll. in W. Man fällt die Lsg. mit A. (Aceton fällt schlechter) und krist. auf dieselbe Weise dreimal um. — Kleine nadelförmige Kristalle. Bildet leicht übersättigte Lsgg., aus denen die Verb. trotz Abkühlens und schnellen Umrührens nur schwer fällt. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 67). Aeq. Leitfähigkeit der Lsgg. bei 25° in

reziproken Ohm (mit blanken Elektroden im Ostwald- (b) und Arrhenius- [B] Gefäß) nach Russ (a. a. O., 87):

v	16	32	64	128	256	512	1024	Δ
b	108.4	117.2	128.0	137.8	151.5	162.3	180.9	63.7
B	103.0	111.2	121.7	132.2	138.8	151.6	164.5	53.3

— Gef. 41.89% Rb_2O, 20.88 Nb_2O_5, 32.45 bzw. 32.46 C_2O_3 (ber. 42.01, 20.13, 32.45). Russ (a. a. O., 67).

NIOB UND CÄSIUM.

A. *Cäsiumniobate.* a) *Sauer* (?). — Entsteht aus c) [s. dieses].

b) $7Cs_2O,6Nb_2O_5,30H_2O$. — Fügt man zu einer wss. Lsg. von c) A., so scheidet sich eine schwere ölige Fl. ab. Bei weiterem Auswaschen mit A. erstarrt sie zu einer kristallinischen M., die mit A. gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet wird. — Verhält sich beim Erhitzen wie c). Balke u. Smith.

		Balke u. Smith.
Cs_2O	47.96	47.93
Nb_2O_5	38.92	38.71
H_2O	13.12	13.14
$7Cs_2O,6Nb_2O_5,30H_2O$	100.00	99.78

c) $4Cs_2O,3Nb_2O_5,14H_2O$. — Man schm. 10 g Nb_2O_5 mit 30 g Cs_2CO_3 und löst die Schmelze in W. — Monokline Kristalle. Isomorph mit der Rb-Verb. Wegen zu geringer Menge konnten keine Kristalle gezogen werden. Schm. man in einer Platinschale und behandelt mit W., so bleiben kleine Mengen feiner perlmutterglänzender Nadeln zurück, wahrscheinlich ein saures Salz [a]. Balke u. Smith (a. a. O., 1654).

		Balke u. Smith.
Cs_2O	51.72	51.42
Nb_2O_5	36.73	36.95
H_2O	11.55	11.88
$4Cs_2O,3Nb_2O_5,14H_2O$	100.00	100.25

B. *Cäsiumperniobat.* Cs_3NbO_8. — Darst. analog dem Rb-Salz [S. 256]. — Wird am Lichte leicht dunkel. — Gef. 67.91% Cs_2O, 21.46 Nb_2O_5, 10.31 O, Summe 99.68 (ber. 68.17, 21.52, 10.31). Balke u. Smith.

C. *Cäsiumniobfluoride.* a) $CsNbFl_6$. — Bei dreimaligem Umkristallisieren der Verb. D.) aus 35%ig. HFl. — Feine Nadeln. Balke u. Smith.

b) Cs_7NbFl_{12} (?) — Aus der mit CsOH in HFl versetzten Lsg. von Niobsäure in HFl. — Nadeln aus wss. Lsg. Sll. in W. und in verd. HFl. Kochen mit W. zers. nicht. — Gef. 84.70% CsFl, 10.80 Nb_2O_5 (ber. 84.90, 10.65). M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 59).

D. *Cäsiumnioboxyfluorid.* Cs_2NbOFl_5. — Aus Lsgg., die auf 1 Mol. $NbFl_5$ 4 bis 10 Mol. CsFl enthalten. — Trigonal. a : c = 1 : 0.949. Entweder Prismen von m{10$\bar{1}$0} mit c{0001} oder Zwillinge nach r{10$\bar{1}$1} mit verschiedenen steilen, positiven und negativen Rhomboedern und c{0001}. (0001) : (000$\underline{1}$) = *84°45'; (h0$\bar{h}$l) : (0001) = 80° bis 90°. Balke u. Smith.

C, a)		Balke u. Smith
CsFl	44.64	44.31
$NbFl_5$	55.36	55.54
$CsFl,NbFl_5$	100.00	99.85

D.)	Berechnet	Balke u. Smith Gefunden	
Cs	56.54	56.32	56.24
Nb	19.87	20.17	
Fl	20.19	19.51	19.82

E. *Cäsiumnioboxychlorid.* Cs_2NbOCl_5. *Bzw. Cäsiumchloroniobat.* — Aus erwärmter stark HCl-saurer Lsg. von Niobsäure und CsCl (1 At. Nb : 2 bis 3 Mol. CsCl) und Abschlämmen der die Kristalle verunreinigenden Niobsäure mit konz. HCl. Man streicht auf Thon und trocknet über H_2SO_4. — Blaßgelbe reguläre Oktaëder, teilweise kombiniert mit Würfeln. An trockner Luft vollständig haltbar. WEINLAND u. STORZ (*Ber.* **39**, (1906) 3057; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 233).

F. *Cäsiumnioboxybromid.* Cs_2NbOBr_5. — Man verteilt Niobsäure in höchst konz. HBr, leitet bei 0° gasförmige HBr bis zur Sättigung ein, erwärmt die Nioboxybromid-Lsg. und setzt die ber. Menge warmer Lsg. von CsBr und etwa 5 ccm 80%ig. HBr hinzu. Wird am besten in kleinen Portionen aus je 5 ccm $NbOBr_3$-Lsg. dargestellt. — Ziegelrote kleine reguläre Oktaëder. Sehr zersetzlich. WEINLAND u. STORZ.

E.)	Berechnet	WEINLAND u. STORZ Gefunden	
Cs	48.1	48.0	
Nb	17.0	17.2	16.9
Cl	32.0	32.3	32.0

F.)	Berechnet	WEINLAND u. STORZ Gefunden	
Cs	34.3		33.7
Nb	12.1	12.0	11.8
Br	51.5	51.1	

NIOB UND LITHIUM.

A. *Lithiumniobat.* $7Li_2O,6Nb_2O_5,26H_2O$. — Man setzt in der Wärme eine durch Li_2CO_3 schwach alkal. gemachte $LiNO_3$-Lsg. zu einer konz. Lsg. von $K_2O,3Nb_2O_5,5H_2O$ und läßt erkalten. Mit W. zu waschen und auf Thon zu trocknen. — Kristallinisch. — Gef. 9.22% Li_2O, 70.28 Nb_2O_5, 20.44 H_2O, Summe 99.94 (ber. 9.21, 70.26, 20.53). BALKE u. SMITH.

B. *Lithiumniobochlorid.* — Verb. des dreiwertigen Nb. — Bringt man zu der 1% Nb enthaltenden Lsg. von $NbCl_5$ in konz. HCl nach völliger elektrolytischer Reduktion [siehe S. 220] einen beträchtlichen Überschuß von LiCl (10 g auf 150 ccm Lsg.; 1 g gibt beim Konzentrieren bis auf wenige ccm keine Abscheidung) und konz. stark in der Luftleere [Apparat unter $Nb_2(OH)_2Cl_4,5H_2O$ (S. 239)], so erhält man einen schwarzblauen Nd., der nach dem Trocknen in der Luftleere über Pb_2O_5 60% Li und 6% Nb enthält, also ein Gemenge von LiCl mit der Doppelverb. ist. F. OTT (*Elektrolyt. Reduktion der Niobsäure, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1911**, 66).

NIOB UND NATRIUM.

A. *Niobnatrium.* — Bei der Reduktion von K_2NbOFl_5 mit Na bei der Darst. von Niobhydrid [S. 218]. KRÜSS u. NILSON.

B. *Natriumniobate.* B[1]. *Allgemeines.* — MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 24) erhielt beim Waschen nur leicht zersetzbare Kristallpulver, ohne den Charakter bestimmter Verbb. [Da sehr viele von ROSE's Analysen sich auf Salze beziehen, die unmittelbar aus Columbiten dargestellt wurden und infolgedessen wohl tantalhaltig waren, so sind im Folgenden nur die aus $NbOCl_3$ dargestellten Natriumsalze berücksichtigt.] — Allgemeine Eigenschaften s. S. 214 und 228. — Die einzige wirkliche Doppelverb. ist wohl d). BEDFORD (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1216).

B[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) $2Na_2O,3Nb_2O_5,9H_2O$. — Durch Schmelzen von Niobsäure mit NaOH und Behandeln der Schmelze mit sd. Wasser. Kleine Kristalle. SANTESSON (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 53). — So nicht zu erhalten. BEDFORD. [S. unter d).]

			Santesson	
$2Na_2O$	124	11.38	11.49	11.23
$3Nb_2O_5$	774	73.76	73.31	73.66
$9H_2O$	126	14.86	14.66	14.34
$2Na_2O,3Nb_2O_5,9H_2O$	1060	100.00	99.46	99.23

b) Na_2O,Nb_2O_5. α) *Verschiedenes.* — Über Ersatz des CO_2 in Na_2CO_3 beim Schmelzen mit Nb_2O_5 siehe Niobate [S. 228] und A. Joly (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 107).

β) *Wasserfrei.* — Man schm. ein mol. Gemenge von Na_2CO_3 und Nb_2O_5 mit NaFl als Flußmittel (1.94, 4.94 und 1.65 g) in der stärksten Hitze des Gebläseofens (von Leclerc-Fourquignon). Die M. schm. beinahe vollständig. Man sperrt Gas und Gebläse gleichzeitig ab und läßt im Ofen abkühlen. Die kristallinische Schmelze wird durch W. von NaFl befreit. — Weiße stark lichtbrechende würfelähnliche Kristalle (sehr nahe an 90°), aus stark doppelbrechenden Zwillingslamellen zusammengesetzt, deren Auslöschung fast parallel den Seiten oder Diagonalen der Pseudowürfelflächen ist. Flächen parallel den Kanten gestreift; hexaëdrische unvollkommene Spaltbarkeit. D.[18] von feinstem Pulver 4.512, von gröberem 4.559 (in Benzol). — Gef. 14.71% Na_2O, 80.62 Nb_2O_5, 3.92 Verlust, zusammen 99.25 (ber. 18.79, 81.21, 0). P. J. Holmquist (*Bull. Geol. Inst. Ups.* 3, (1896/97) 209; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 305).

γ) *Mit 6 oder 7 Mol. H_2O.* — Rammelsberg nimmt 9 Mol. H_2O an. — 1. Man schm. Niobsäure mit Na_2CO_3, zieht das überschüssige Na_2CO_3 mit W. aus, löst den Rückstand in W. und läßt lange stehen, bis undeutliche Kristalle, die klar l. in w. W. sind, anschießen. Rose. — 2. Man kocht Niobsäure mit einer Lsg. von NaOH, trennt den Rückstand von der alkalischen Lsg., löst in W., filtriert und läßt stehen. B. Santesson. — 3. Man läßt die klare Mutterlauge von d) in einer Platinschale einige Wochen freiwillig verdunsten. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1651). — Kleine Kristalle. Santesson. Triklin. a : b : c = 0.9559 : 1 : 0.8394. α = 71°20′; β = 105°30′; γ = 54°7′. Kombination von a{100}, b{010}, m{110}, c{001}, q{011}, ρ{101}, o{111}. (100) : (001) = *53°40′; (0$\bar{1}$0) : (001) = *52°22′; (0$\bar{1}$0) : (100) = *42°38′; (010) : (110) = *70°45′; ($\bar{1}$01) : (001) = *64°40′; (110) : (001) = 90°5′; (111) : (001) = 36°25′; (011) : (001) = 63°43′. Balke u. Smith. Klar l. in W. Verliert bei 100° 22.93% H_2O. Rose; Santesson.

		Santesson		Berechnet von Balke u. Smith	Rose	Balke u. Smith	
Na_2O	14.16	14.41	Na_2O	13.63	12.33 bis 13.11	13.77	13.86
Nb_2O_5	61.19	61.58	Nb_2O_5	58.68	58.88 „ 59.20	58.70	58.73
H_2O	24.65	23.54	H_2O	27.69	27.66 „ 27.69	27.76	27.80
$Na_2O,Nb_2O_5,6H_2O$	100.00	99.53	$Na_2O,Nb_2O_5,7H_2O$	100.00	98.87 bis 100.00	100.23	100.39

c) $8Na_2O.7Nb_2O_5$ *und* $6Na_2O,5Nb_2O_5$ *mit wechselndem Wassergehalt.* — 1. Durch Schmelzen von Nb_2O_5, Niobsäure oder $NaNbO_3$ mit NaOH (dabei bildet sich ein unlöslicher Bodensatz), Ausziehen des überschüssigen NaOH mit wenig W., Lösen in w. W. und (Erkaltenlassen Blomstrand, oder) Zusatz von NaOH. Mit wenig k. W. zu waschen und an der Luft zu trocknen. — 2. Man erhitzt Niobsäure mit NaOH-Lsg., filtriert, löst das zurückbleibende Salz in w. W. und dampft zur Kristallisation ab. Rose; Blomstrand. — Verliert bei 100° den größten Teil des H_2O, ohne unl. zu werden, den Rest schwer. Beim Glühen bildet sich $NaNbO_3$ und NaOH. Die Löslichkeit wechselt mit dem Gehalt an H_2O und mit der Temp. Rose.

Wasserfrei	Berechnet von Jörgensen	Rose nach (1)		Wasserfrei	Berechnet von Jörgensen	Blomstrand (8 Analysen)
Na_2O	20.91	21.05	20.87	Na_2O	21.73	21.32 bis 22.35
Nb_2O_5	79.09	78.95	79.12	Nb_2O_5	78.27	78.68 bis 77.65
$8Na_2O,7Nb_2O_5$	100.00	100.00	99.99	$6Na_2O,5Nb_2O_5$	100.00	

Rose fand 20.85 bis 23.12 % H_2O (ber. für 38 Mol. 22.36); Blomstrand im lufttrockenen Salze 22.46 bis 26.76 (ber. für 30 Mol. 23.98). — Hermann fand in zwei nach (1) dargestellten Prodd. 15.27 u. 14.18 % Na_2O; 63.01 u. 63.20 Nb_2O_5.

d) $7Na_2O,6Nb_2O_5$ *mit 31, 32 und 36 Mol.* H_2O. — 1. Löst man 50 g Kaliumnioboxyfluorid in 1 l k. W. und fügt eine konz. Lsg. von 150 g NaOH hinzu, so scheidet sich ein weißer fein verteilter Nd. aus, der abfiltriert, mit k. W. gewaschen, bis das Filtrat sich milchig trübt, durch Absaugen getrocknet und schließlich dreimal aus W. umkristallisiert wird. Hermann (*J. prakt. Chem.* **111**, (1871) 423); Bedford; Cl. W. Balke u. E. F. Smith (a. a. O., 1650). Beim Fällen mit Alkohol beträgt der W.-Gehalt 31 Mol. — 2. Durch Schmelzen von 10 g Nb_2O_5 mit 40 g NaOH in einem Silbertiegel. Das überschüssige NaOH wird ausgewaschen, die Verb. zweimal aus W. umkristallisiert. — 3. Man schm. 8 g Nb_2O_5 mit 25 g Na_2CO_3 in einem Platintiegel, behandelt die Schmelze mit W. und krist. Hermann. Man krist. zweimal aus W. um. Balke u. Smith. — Nach (1) Prismen, Hermann; sehr schön, wenn man langsam abkühlt. Sehr beständig; kann an der Luft getrocknet werden. Ll. in W. Bedford. [Elektrolyse der Lsg. s. S. 221]. Unl. in NaOH. W. E. von John (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2040). — Gibt mit Ba-, Zn- und Ag-Salzen die entsprechenden Metallniobate [s. diese]. Bedford.

	Für 31 Mol. H_2O		Balke u. Smith	Für 32 Mol. H_2O	Bedford nach (1)		(2)	(3)
Na_2O	434	16.73	16.87	16.58	16.59	16.57	16.65	15.84
Nb_2O_5	1602	61.76	61.64	61.42	61.54	61.64	61.43	60.20
H_2O	558	21.51	21.61	21.96	21.96	22.08	21.98	24.16
$7Na_2O,6Nb_2O_5,31(32)H_2O$	2594	100.00	100.12	100.00	100.09	100.29	100.06	100.20

Nach (3) mit 36 Mol. H_2O. Bedford. — Die Analysenergebnisse der von Rose ähnlich wie nach (3) erhaltenen Prodd. nähern sich mehr der unter c) angeführten Berechnung für $8Na_2O,7Nb_2O_5$ (gef. 20.72 u. 19.83 % Na_2O; 79.27 u. 80.17 Nb_2O_5), die der von Hermann nach (1) dargestellten stimmen eher auf die Formel $6Na_2O,5Nb_2O_5$ (gef. 22.08 u. 22.18 % Na_2O; 77.92 u. 77.82 Nb_2O_5). — Der Gehalt an H_2O betrug bei Rose 31.41 u. 31.71 % (ber. für 60 Mol. 31.29), bei Hermann 20.27 bis 21.56.

e) $2Na_2O,Nb_2O_5$[?]. — Man schm. 3.88 g Na_2CO_3, 4.94 g Nb_2O_5 und 1.6 g NaFl wie bei b, β). — Würfel und hexaedrische Wachstumsformen neben Nadeln und unbestimmten Aggregaten. W. zers. Holmquist.

C. *Natriumperniobat.* Na_3NbO_8. — Durch Lösen der Verb. B, d) in wenig h. W. und Hinzufügen zu einer w. Lsg. von H_2O_2 und NaOH (75 bis 100 T. 3 %ig. H_2O_2 : 2 T. NaOH). Man fällt mit dem gleichen Vol. A. und wäscht die aus H_2O_2 und NaOH umkristallisierte Verb. mit A. und Äther. — Weißes Pulver, an der Luft beständig. Klar l. in W. Die Lsg. entwickelt beim Kochen O. — Gef. 31.88 % Na_2O, 45.75 Nb_2O, 21.85 O, zusammen 99.48 (ber. 32.01, 45.96, 22.03). Balke u. Smith (a. a. O., 1657).

D. *Ammoniumnatriumniobat.* $5(NH_4)_2O,Na_2O,24Nb_2O_5,30H_2O$[?]. — Man fällt Natriumniobat-Lsg. durch $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl und wäscht mit k. W. — Dicker voluminöser Nd. Teilweise l. in k. Wasser. Rose. — Gef. in der bei 100° getrockneten Verb. 3.66 % $(NH_4)_2O$, 0.92 Na_2O, 87.61 Nb_2O_5, 7.36 H_2O (ber. 3.54, 0.84, 87.44, 8.18). Rammelsberg.

E. *Natriumnioboxyfluoride.* a) *Verschiedenes.* — Ein Gemenge mehrerer Verbb. scheidet sich in undeutlich kristallinischen Krusten fest an den Gefäßwänden ab. Es scheint meistens aus $NaNbOFl_4,H_2O$ und $Na_2NbOFl_5,2H_2O$ zu bestehen. MARIGNAC.

b) Na_3NbOFl_6. — Man löst 30 g Nb_2O_5 und 24 g Na_2CO_3 in HFl, vertreibt die überschüssige Säure durch Eindampfen zur Trockne, löst in W., trennt die sich ausscheidende kristallinische Kruste von der Mutterlauge und krist. aus W. um. BALKE u. SMITH.

	Berechnet	BALKE u. SMITH Gefunden	
Na	23.59	23.57	23.62
Nb	31.97	32.15	32.14
Fl	38.97	38.88	

F. *Natriumniobperoxyfluorid.* $3NaFl,NbO_2Fl_3,H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. von E, b) H_2O_2 und einige Tropfen HFl und läßt die gelbe Lsg. längere Zeit freiwillig verdunsten. — Gut ausgebildete gelbe vollkommen durchsichtige Kristalle. Wird an der Luft allmählich trübe und undurchsichtig. — Gef. 21.05 % Na, 28.27 Nb, 4.66 akt. O., 35.64 Fl, 5,20 H_2O (ber. 21.13, 28.64, 4.90, 34.92, 5.51). BALKE u. SMITH.

G. *Natriumniobphosphat.* — [Über die Phosphorsalzperle s. S. 213.]

H. *Natriumniobborat.* — [Über die Boraxperle s. S. 213.]

J. *Natriumnioboxalate.* a) *Verschiedenes.* — $5Na_2O,Nb_2O_5,10C_2O_3,xH_2O$ konnte ebensowenig wie die K-Verb. [S. 255] erhalten werden. RUSS.

b) $3Na_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,8H_2O$. — Man schm. [entsprechend wie beim K-Salz (S. 255)] 2.85 g Nb_2O_5 mit 3.4 g Na_2CO_3, setzt zu der in W. aufgerührten Schmelze eine h. gesättigte Lsg. von 8 g Oxalsäure, erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbade, konz. durch Einengen, wobei man einen amorphen Nd. durch Zusatz von W. löst, fügt zu der klaren Lsg. Aceton, läßt 12 Stdn. stehen, löst die aus zwei Arten von Kristallen bestehende M. wieder, filtriert von einer geringen Menge eines unl. amorphen Körpers ab, dampft das Filtrat bis zur beginnenden Trübung ein, fällt mit Aceton unter Umrühren, wobei der flockige Nd. nach 4 Stunden dichter wird, und krist. nochmals um. Waschen mit Aceton und Pressen zwischen Fließpapier. — Bildet noch leichter als das K-Salz übersättigte Lsgg., sodaß man beim Einengen nicht Kristalle, sondern eine zähe ölige M. erhält. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 64). Aeq. Leitfähigkeit der Lsgg. bei 25° in reziproken Ohm (mit blanken Elektroden im Ostwald-[b] und Arrhenius-[B]Gefäß) nach RUSS (a. a. O., 87):

v	16	32	64	128	256	512	1024	Δ
b	93.9	104.7	114.1	122.5	131.2	144.4	162.0	57.3
B		(97.7)	108.9	117.0	124.3	137.0	150.0	[52.3]

K. *Kaliumnatriumniobat.* $3K_2O, Na_2O, 3Nb_2O_5, 9H_2O$. — Man fügt zu Kaliumniobat-Lsg. NaOH-haltige KOH-Lsg. und trocknet den Nd. bei 100°. — Weißer pulvriger Nd. wl. in W., unl. in Alkalilaugen. MARIGNAC.

J, b)	Berechnet	RUSS Gefunden
Na_2O	18.06	17.86
Nb_2O_5	26.02	26.44
C_2O_3	41.92	41.92

K.)			MARIGNAC
K_2O	282	21.53	21.25
Na_2O	62	4.73	4.57
Nb_2O_5	804	61.37	61.60
H_2O	162	12.37	13.20
$3K_2O,Na_2O,3Nb_2O_5,9H_2O$	1310	100.00	100.62

NIOB UND BARYUM.

A. *Baryumniobate.* a) *Von fraglicher Zusammensetzung.* — Durch Fällen einer Lsg. von Kaliumniobat mit $BaCl_2$ und Schmelzen des Nd. mit Borsäure entstehen zum Teil gut entwickelte Kristalle. Die Analysen geben zu viel Nb_2O_5, als daß man annehmbare Formeln aufstellen könnte. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 205).

b) $7BaO,6Nb_2O_5,18H_2O$. — Man versetzt eine h. Lsg. von $7Na_2O,6Nb_2O_5$ mit verd. $BaCl_2$-Lsg. — Weißer Nd., der sich sehr schnell absetzt. Wird durch Dekantieren mit sd. W. gewaschen und bei Wasserbadtemp. getrocknet. Bedford (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1218).

		Bedford	
BaO	35.66	35.83	36.08
Nb_2O_5	53.55	53.37	53.06
H_2O	10.79	10.80	10.75
$7BaO,6Nb_2O_5,18H_2O$	100.00	100.00	99.89

B. *Baryumnioboxalat.* $5BaO,Nb_2O_5,10C_2O_3,20_2HO$. — 1. Man fügt zu einer Lsg. von $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$ Baryumchlorid. Der dichtflockige Nd. wird an den Wänden kristallinisch; die charakteristischen Kristalle lassen sich durch Abschlämmen von den Flocken trennen. — 2. Überschüssiges Niobpentoxydhydrat wird mit Baryumdioxalat versetzt. (Man neutralisiert die eine Hälfte einer konz. Oxalsäure-Lsg. gerade mit NH_3, fällt mit $Ba(NO_3)_2$, mengt den gewaschenen Nd. mit dem Niobpentoxydhydrat und fügt den Rest der Oxalsäure zu.) Scheidet sich beim Stehen über Nacht auf der nicht gelösten Niobsäure aus und wird von letzterer durch Abschlämmen getrennt. — Büschelförmige Kristalle. Unl. in k. und h. W., in HCl und HNO_3. Durch die h. Säuren zersetzt. L. in w. Oxalsäure. — Gef. nach (2) 36.58% BaO, 12.30 Nb_2O_5, 33.47 bzw. 33.53 C_2O_3 (ber. 36.29, 12.68, 34.07). Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 74).

NIOB UND STRONTIUM.

A. *Strontiumniobat(?).* — Entsteht ähnlich dem Baryumniobat nach A, a) [s. oben]. Eine brauchbare Formel konnte nicht aufgestellt werden. Larsson.

B. *Strontiumnioboxalat.* — S. Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND CALCIUM.

A. *Calciumniobate.* a) CaO,Nb_2O_5. — Man erhitzt 4 bis 5 Stdn. lang ein Gemenge von 7 T. Nb_2O_5, 2 T. $CaFl_2$ (oder 2 : 1 T.) und überschüssigem geschm. KCl auf Rotglut und nimmt mit W. auf. A. Joly (*Compt. rend.* **81**, (1875) 268; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 178). So nicht zu erhalten. Das Prod. von Joly bestand wohl aus einem Gemenge von b) mit Nb_2O_5. Larsson. — 2. Man schm. die nach (2) erhaltene Verb. b) mit Borsäure und kocht mit HCl enthaltendem W. aus. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 197). — Nach (1) hellrosafarbene lange sehr dünne rhombische Prismen von etwa 82° und (101) : (100) = 68°. Joly. Tafelförmige Kristalle von {010} u. {110} ohne Endflächen; (110) : (010) = 65° bis 67°. Schwache negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achen {100}; erste Bisektrix normal zu {010}. Starke Dispersion, $\rho < \upsilon$, großer Achenwinkel. D. 4.484. P. J. Holmquist (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 221; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 306). [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 588]. Nach (2) kristallinisches Pulver, teils von platten, der Längsachse parallel gerieften Nadeln, teils von kurzen prismatischen flächenreichen Kristallen. D. 4.12. Verhalten gegen Säuren wie bei $4MgO,Nb_2O_5$. Larsson. — [S. a. Darst. (4) bis (6) unter b).]

		Joly		Larsson
CaO	17.29	17.16		17.81
Nb_2O_5	82.71	82.60	82.14	82.69
CaO,Nb_2O_5	100.00			100.50

b) $2CaO,Nb_2O_5$. — 1. Durch Erhitzen von Nb_2O_5 mit einem großen Überschuß von $CaCl_2$ auf sehr lebhafte Rotglut. Man bringt in einen in einem Thontiegel befindlichen Platintiegel sehr reines Nb_2O_5 mit einem großen Überschuß von frisch geschm. $CaCl_2$, erhitzt, mit dem Deckel bedeckt, 5 bis 6 Stdn. auf sehr lebhafte Rotglut, läßt langsam erkalten, löst die Schmelze von der Verb. durch sd. mit HCl angesäuertes W. ab und wäscht durch mehrmaliges Dekantieren und Abspülen. Man siebt ein kristallinisches Pulver ab und sucht mit der Pinzette aus. Joly. So konnten anomal doppelbrechende Würfel und Oktaeder unter nicht näher festzulegenden Bedingungen erhalten werden. Ihre Menge und Reinheit genügte nicht für die Analyse. Die Zus. ist aber nach dem analog zu erhaltenden $2CaO,Ta_2O_5$ höchst wahrscheinlich. Daneben entstanden nadelförmige Kristalle. Holmquist. [S. a. bei (3).] — 2. Man schm. den aus einer Lsg. von Kaliumniobat mit $CaCl_2$ erhaltenen Nd. mit wasserfreiem $CaCl_2$, kocht die Schmelze mit W. aus und schlämmt die feineren, aus fast reiner Niobsäure bestehenden leichten Nadeln von den schwereren ab. Verunreinigt mit Nb_2O_5. Larsson. — 3. Man schm. 20 g $CaCl_2$, 1.83 g Nb_2O_5 (eisenhaltig) und 7 g NaFl im Porzellanofen (im Gebläseofen werden außer den Nadeln noch gelbe isotrope pyrochlorartige Oktaeder und anomal doppelbrechende Würfel erhalten) [behandelt wohl die Schmelze wie unter (1)] und trennt die am Boden und an den Seiten der Platinschale sitzende Verb. von dem die Schmelze in Nadeln gleichförmig ausfüllenden mutmaßlichen Calciumnioboxyfluorid [s. unter B.)]. Holmquist. — 4. Man löst Nb_2O_5 in geschm. $KHSO_4$, setzt $CaSO_4$ zu und erhitzt die sich stark aufblähende M. vorsichtig zur Entfernung der H_2SO_4. Holmquist. — 5. Man löst Nb_2O_5 in geschm. $CaCl_2$ und fällt mit Islandspath. Holmquist. — 6. Man löst Nb_2O_5 in geschm. Na_2CO_3 und fällt durch eine gesättigte Lsg. von $CaCO_3$ in geschm. Na_2CO_3 [vgl. $CaTiO_3$, ds. Handb. III, 1, 1237]. Holmquist. — Farblose kleine sehr glänzende meist verzwillingte prismatische Kristalle; $(100):(1\bar{1}0)$ = etwa 82°; $(100):(120)$ = etwa 112°. Joly. Nach (3) farblose breite und platte mm-große rhombische Nadeln oder Tafeln. D^{17}. 4.4840 (in Benzol). Sehr schwach doppelbrechend. Dispersion stark, $\rho < v$. [Weiteres im Original.] Nach (4) farblose Blätter ohne optische Anomalien. Nach (5) Nadeln. Nach (6) kubische und oktaedrische Kristalle mit anomaler Doppelbrechung. Holmquist.

		Joly		Larsson	Holmquist
		nach (1)		(2)	(3)
CaO	29.47	30.07		27.93	28.31
Nb_2O_5	70.53	70.29	70.32	68.65	71.93
$2CaO,Nb_2O_5$	100.00			96.58	100.24

Wegen der Übereinstimmung der relativen Prozentzahlen in den gef. Werten scheint die angegebene Formel die richtige zu sein. Larsson. — Nach (3) außerdem 0.58 % FeO. Holmquist. [Zu Darst. (4) bis (6) liegen keine Analysen vor, sodaß es zweifelhaft ist, ob sie nicht zu a) gehören.]

c) $3CaO,Nb_2O_5$. — Fällt man die Lsg. von Na_3NbO_4 in geschm. Na_2CO_3 durch $CaCO_3$, so entstehen Na enthaltende Kristalle [s. unter E.)]. Durch genügende Mengen $CaCO_3$ fällt Nb völlig. Holmquist.

B. *Calciumnioboxyfluorid.* — Bildet sich wahrscheinlich neben A, b) [s. dort]. — Feine schwach doppelbrechende Nadeln. — Säuren, außer Essigsäure, zers. leicht. — Gef. 53.6 % CaO, 35.7 Nb_2O_5, Fl qualitativ. Holmquist (a. a. O., 221). — Versucht man $Ca_2Nb_2O_7Fl$ darzustellen, so entsteht $NaCaNb_2O_6Fl$ [s. unter G.)]. Holmquist (a. a. O., 229).

C. *Calciumnioboxalat.* — S. Nioboxalsäure [S. 245].

D. *Kaliumcalciumperniobat.* $KCaNbO_8,4H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. von K_3NbO_8 in etwa 50° w. W. eine neutrale oder nur schwach alkal. $CaCl_2$-

Lsg. und wäscht mit A. und Ae. — Seidenglänzende feine Nadeln. Wl. in Wasser. BALKE u. SMITH. [Analyse siehe unten.]

E. *Natriumcalciumniobate.* a) *Isomorphe Mischung von $NaNbO_3$ und $2CaO,Nb_2O_5$* (3 : 1). — *Künstlicher Na-Ca-Dysanalyt.* — Man behandelt die gepulverte Verb. G.) wiederholt. mit sd. HNO_3 enthaltendem W. — Gef. 12.97 % CaO, 76.18 Nb_2O_5. HOLMQUIST (a. a. O., 233).

b) *Natriumhaltiges Calciumorthoniobat* ($3CaO,Nb_2O_5$). — Fällt man die Lsg. von Na_3NbO_4 in geschm. Na_2CO_3 durch $CaCO_3$ und reinigt durch verd. HCl, so enthalten die mimetischen Kristalle Na in wechselnden Mengen, das einen Teil des Ca isomorph ersetzt. Gef. in einem Falle 34.86 % CaO, 61.47 Nb_2O_5, also Differenz 3.67 Na_2O. — Arbeitet man bei möglichst niedriger Temp., sodaß die Nb_2O_5-Lsg. schwach rotglühend und auf der Oberfläche zähfl. ist, und führt ein solches Kalkspathstück ein, daß die doppelte Menge Nb_2O_5 als $3CaO,Nb_2O_5$ niedergeschlagen werden könnte, läßt nach der Lsg. des $CaCO_3$ die Schmelze sich abkühlen, behandelt mit W. und reinigt den Rückstand von freiem Nb_2O_5 durch verd. HCl und einige Tropfen HFl, so erhält man (neben einer ziemlichen Menge weniger deutlich ausgebildeter weißer Aggregate) mkr. anomal doppelbrechende Oktaeder mit 35.07 % CaO, 59.64 Nb_2O_5, also Differenz 5.29 Na_2O. HOLMQUIST (a. a. O., 223).

F. *Natriumcalciumperniobat.* $NaCaNbO_8,4H_2O$. — Analog Verb. D). BALKE u. SMITH.

D.)		BALKE u. SMITH
K_2O	12.64	13.03
CaO	15.03	15.49
Nb_2O_5	35.83	35.41
O	17.18	16.74
H_2O	19.32	19.33
$KCaNbO_8,4H_2O$	100.00	100.00

F.)		BALKE u. SMITH
Na_2O	8.69	8.16
CaO	15.71	16.50
Nb_2O_5	37.45	37.31
O	17.95	16.79
H_2O	20.20	21.24
$NaCaNbO_8,4H_2O$	100.00	100.00

G. *Natriumcalciumnioboxyfluorid.* $NaCaNb_2O_6Fl$. α) *Künstlicher reiner Kalkpyrochlor.* — Man schm. 11.2 g CaO, 26.74 g Nb_2O_5 und 9 g NaFl bei stärkster im Gebläseofen (von Leclerc-Fourquignon) erreichbarer Weißglut, läßt ungestört nach gleichzeitigem Abstellen von Gas und Gebläse erkalten und sucht die Kristalle aus der ihren Zwischenraum teilweise ausfüllenden Grundmasse aus. Es wird die Hälfte der angewendeten CaO-Menge aufgenommen. — Farblose stark lichtbrechende Oktaeder von einer Kantenlänge bis zu 5 mm. Brüchig, Oktaedrisch spaltbar. $D.^{19.5}$ 4.196 (in Benzol). Brechungsindex für gelbes Licht 2.148 bzw. 2.150, für grünes 2.1795. Sehr beständig gegen Na_2O und CaO bei hoher Temp., sodaß eine größere als der Formel entsprechende Menge hiervon unter ähnlichen Umständen nicht in das Mol. eintreten können dürfte. HOLMQUIST (a. a. O., 229).

β) *Künstlicher Kalkdysanalyt.* — Erhitzt man die Schmelze unter α) lange im Porzellanofen und läßt langsam abkühlen, so erhält man neben einer überwiegenden Menge strohgelb getönter Oktaeder α) gelbweiße seidenglänzende Würfel, die aus sechs einfachen pyramidalen Individuen aufgebaut und mit β) identisch sind. Man zerreibt zur Reinigung zu grobem Pulver und trennt durch die verschiedene Schwere in Thalliumsilbernitrat-Schmelze und Reinlese unter der Lupe (β^1) oder behandelt mit W. und HNO_3 (β^2). — Poröser als α). $D.^{20}$ für β^1) 4.290 bzw. 4.341 bzw. 4.268, für β^2) 4.290. Brechungsindex für gelbes Licht 2.148. HOLMQUIST.

		Holmquist α)	β)
Na_2O	8.48	8.96	7.78
CaO	15.30	15.80	16.09
Nb_2O_5	73.18	72.95	73.11
Fl	5.22	5.10	4.97
	102.18	102.81	101.95
$-O = Fl_2$	2.18	2.15	2.09
$NaCaNb_2O_6Fl$	100.00	100.66	99.86

NIOB UND MAGNESIUM.

A. *Magnesiumniobate.* a) $MgO.Nb_2O_5$. α) *Wasserfrei.* — Durch Schmelzen der aus einer Lsg. von Kaliumniobat mit $MgCl_2$ erhaltenen Fällung mit Borsäure und Auswaschen mit W. — Kurze prismatische doppelbrechende Kristalle. D. 501. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 195). [Verhalten s. bei d).]

β) *Mit 4 Mol. H_2O* [?]. — Der in Alkaliniobat-Lsg. durch $MgSO_4$ erzeugte Nd. [vgl. S. 215] enthält bei 100° 11.13% MgO, 72.19 Nb_2O_5, 17.05 H_2O (ber. 10.52, 70.53, 18.95). Rammelsberg.

γ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Aus den Lsgg. von $MgCl_2$ und $Na_2O,Nb_2O_5,7H_2O$. Wird durch Dekantieren gewaschen und auf dem Wasserbade mehrere Stunden getrocknet. — Weißer flockiger Niederschlag. A. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**. (1908) (1651).

α)		Larsson
MgO	12.99	12.98
Nb_2O_5	87.01	87.08
$MgO.Nb_2O_5$	100.00	100.06

γ)		Balke u. Smith
MgO	9.32	9.47
Nb_2O_5	61.61	61.51
H_2O	29.07	29.17
$MgO,Nb_2O_5,7H_2O$	100.00	100.15

b) $2MgO.Nb_2O_5$. — Einmal bei Darst. von $4MgO,Nb_2O_5$ erhalten. — Stahlschwarze kleine sehr glänzende rhombische Prismen. {110} mit {100} und {101}. (110):(1$\bar{1}$0) = 51° 46′, (101):(100) = 69° 40′. Die schwarze Farbe rührt von oberflächlicher Reduktion her. Als Pulver grau. Nach einige Minuten langem Erhitzen auf Rotglut weiß. A. Joly (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 175).

c) $3MgO.Nb_2O_5$. — Die Kristalle der Verb. begleiten häufig die von $4MgO.Nb_2O_5$ [siehe die dortige Darst.] und sind unmöglich völlig von jenen zu trennen. — Kleine farblose stark abgeplattete durchsichtige, nicht meßbare Prismen. Joly (a. a. O., 174).

b)		Joly
MgO	22.98	23.24
Nb_2O_5	77.02	76.50
$2MgO.Nb_2O_5$	100.00	99.74

c)		Joly
MgO	30.92	30.28
Nb_2O_5	69.08	69.72
$3MgO,Nb_2O_5$	100.00	100.00

[Im Original (bei b)) sind die Zahlen für MgO und Nb_2O_5 vertauscht.]

d) $4MgO,Nb_2O_5$. — Man bringt in einen Platintiegel Nb_2O_5 (oder ein geglühtes Alkaliniobat) mit überschüssigem gerade geschm. und sehr reinem $MgCl_2$, schichtet darüber etwas NH_4Cl, deckt den Tiegel zu, erhitzt [Einzelheiten im Original] möglichst schnell auf helle Rotglut, hält etwa eine Stunde auf dieser Temp., läßt langsam erkalten, behandelt die Schmelze mit W. und trennt von dem meist beigemengten Kristallpulver oder anderen prismatischen Kristallen durch Sieb und Pinzette. Joly (a. a. O., 172; *Compt. rend.* **81**, (1875) 268). — 2. Durch Schmelzen der aus einer Lsg. von Kaliumniobat

mit $MgCl_2$ erhaltene Fällung mit wasserfreiem $MgCl_2$, Auskochen der Schmelze mit W. und Behandeln des Rückstandes (enthält bis 91.5% MgO) mit sd. HCl. Larsson. — Farblose oder schwach gelbe breite durchsichtige hexagonale Blättchen des rhombischen Systems mit Glimmerglanz. D. 4.37. Wirkt nicht auf polarisiertes Licht bei normalem Durchgang; die Wrkg. wird beim Drehen der Platte deutlich. Joly. Weißes kristallinisches Pulver aus hexagonalen Täfelchen. D. 4.43. Wird von verd. Säuren nicht angegriffen, durch konz. H_2SO_4 und $KHSO_4$ nur bei höherer Temp., durch ein Gemisch von HFl und verd. H_2SO_4 bei Wasserbad-Temp. Larsson. Sd. HNO_3 und HCl wirken nicht ein; H_2SO_4 löst nach langem Kochen. Joly.

		Joly		Larsson
MgO	37.38	37.55	37.80	38.28
Nb_2O_5	62.62	62.23	61.26	62.58
$4MgO,Nb_2O_5$	100.00	99.78	99.06	100.86

U. Mk. ohne fremde Einschlüsse. Joly.

B. *Kaliummagnesiumperniobat.* $KMgNbO_8,7H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. von K_3NbO_8 in W. von 50° eine neutrale oder schwach alkal. Lsg. von $MgCl_2$. Waschen mit A. und Ae. — Sehr feine seidenglänzende Nadeln. L. in W. ohne Zers. Balke u. Smith.

C. *Rubidiummagnesiumperniobat.* $RbMgNbO_8,7^1/_2H_2O$. — Analog B.) Balke u. Smith.

B.)		Balke u. Smith
K_2O	11.46	11.56
MgO	9.83	9.88
Nb_2O_5	32.48	32.46
O	15.57	15.48
H_2O	30.66	30.62
$KMgNbO_8,7H_2O$	100.00	100.00

C.)		Balke u. Smith
Rb_2O	20.05	19.26
MgO	8.66	9.21
Nb_2O_5	28.62	28.81
O	13.72	13.47
H_2O	28.95	29.95
$RbMgNbO_8,7^1/_2H_2O$	100.00	100.00

D. *Cäsiummagnesiumperniobat.* $CsMgNbO_8,H_2O$. — Analog B.) Balke u. Smith.

E. *Natriummagnesiumperniobat.* $NaMgNbO_8,8H_2O$. — Analog B.) — Flockiger Niederschlag. Balke u. Smith.

D.)		Balke u. Smith
Cs_2O	26.96	26.81
MgO	7.73	7.89
Nb_2O_5	25.53	25.77
O	12.24	12.18
H_2O	27.54	27.35
$CsMgNbO_8,8H_2O$	100.00	100.00

E.)		Balke u. Smith
Na_2O	7.51	7.40
MgO	9.78	9.84
Nb_2O_5	32.33	32.23
O	15.50	14.89
H_2O	34.88	35.64
$NaMgNbO_8,8H_2O$	100.00	100.00

NIOB UND BERYLLIUM.

Berylliumniobat. — Durch Fällen einer Lsg. von Kaliumniobat mit $BeCl_2$ und Schmelzen der Fällung mit Borsäure erhält man haarfeine Nadeln der Niobsäure im Gemenge mit dünnen Täfelchen, die sich nicht trennen lassen. — Gef. 6.24% BeO, 89.60 Nb_2O_5. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 204).

NIOB UND ALUMINIUM.

A. *Niobaluminium.* — 1. Durch Erhitzen von K_2NbFl_7 mit Al-Blättchen im Kohlentiegel. MARIGNAC. Aus Nb_2O_5 und Al, mit NaCl und Kryolith als Flußmitteln. Man bringt in einen Graphittiegel übereinander Lagen von NaCl, Kryolith (5 T.), Al-Schnitzeln (15 T.), Nb_2O_5 (2 T.), Kryolith (5 T.) und NaCl, dichtet den Deckel mit feuerfestem Thon auf und erhitzt im Windofen 8 Stunden auf Weißglut. Der Tiegel wird zu einer formlosen M. Beim Zerbrechen findet man in einer pulvrigen M. viele kleine metallische Kugeln. Diese sind außerordentlich leicht, nicht spröde, dunkelgrau, luftbeständig, werden durch Schmelzen mit $KHSO_4$ teilweise zers., von Säuren nicht angegriffen, von Königswasser wenig bei langem Erhitzen. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 65). — 2. Auf aluminothermischem Wege [läßt sich aus Nb_2O_5 vollständig aluminiumfreies Nb nicht erhalten, H. GOLDSCHMIDT (Privatmitteilung)] erhält man aus Nb_2O_5 unter Anwendung von etwas weniger Al als notwendig ist, eine sehr harte, Quarz und Glas ritzende Schmelze, die auf dem Bruch hellgraue, ins Violettliche spielende Farbe zeigt. D. 7.5. — Gef. 2.8 und 3.2% Al. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 146).

B. *Aluminiumniobat.* $Al_2O_3,3Nb_2O_5,12H_2O$. — Man fügt eine Lsg. von Alaun zu einer von $Na_2O,Nb_2O_5,7H_2O$. — Weißer Nd. — Gef. 9.52% Al_2O_3, 71.51 Nb_2O_5, 18.97 H_2O (ber. 9.12, 71.58, 19.30). BALKE u. SMITH.

NIOB UND TITAN.

Titanosoniobat. — Ist vielleicht in der Lsg. des Nd., den verschiedene organische Basen [vgl. S. 216] in einem Gemische von K_2TiFl_6 und K_2NbOFl_5 erzeugen, im Überschuß der Base vorhanden, da der in K_2TiFl_6 allein erzeugte Nd. unl. ist. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 195). — [Über die Annahme einer komplexen Titanniobsäure in Mineralien s. unter Ta und Nb. — Über Nb und Ti enthaltende Mineralien s. S. 194 ff. und unter den seltenen Erdmetallen.]

NIOB UND SILICIUM.

A. *Calciumniobfluorsilikat.* [Im wesentlichen.] — *Chalkolamprit* in kleinen regulären Oktaedern, die sehr oft von Sprüngen durchzogen sind und wie aus Splittern zusammengekittet erscheinen. Bruch halbmuschlig oder splittrig. Härte 5.5. D. (in Benzol) nach MAUZELIUS 3.77. Graubraun mit Neigung zu Rot, Pulver aschgrau. Oberflächlich metallglänzend mit kupferroter und grüner Anlauffarbe. Auf dem Bruche Fettglanz. Opak, nur in dünnsten Splittern durchscheinend. Im Dünnschliffe strohgelb und optisch völlig isotrop. — Gef. von MAUZELIUS 0.38% K_2O, 3.99 Na_2O, 9.08 CaO, 0.52 TiO_2, 10.86 SiO_2, 0.44 MnO, 1.87 Fe_2O_3, 5.71 ZrO_2, 3.41 Ce_2O_3 etc., 59.65 Nb_2O_5, 5.06 Fl, 1.79 H_2O, zusammen 102.76, abzüglich 2.13% O = 100.63. Daraus wird die Formel $R^{II}SiO_3,R^{II}Nb_2O_6Fl_2$ hergeleitet. Nb_2O_5 enthielt etwas nicht bestimmte Tantalsäure. G. FLINK.

B. *Natriumtitanosiliconiobat.* [Im wesentlichen.] — *Epistolit* in Tafeln, monoklin; c{001}, p{110}, o{011}, r{504}, s{$\bar{1}$02}; a : b : c = 0.803 : 1 : 1.206; β = 74°45′; (001) : (110) = 78°; (001) : (011) = 49°20′; (001) : (504) = 50°30′; (001) : ($\bar{1}$02) = 42°6½′. Auch in derben Aggregaten von gebogenen Blättern. Sehr vollkommen spaltbar nach {001}. Zwischen den Fingern zerreiblich. Härte 1 bis 1.5. D. 2.885. Kristallflächen mattgrau und bräunlich, auf der Basis silberweißer perlmutterartiger Glanz. Refraktionsindex (in Thoulet'scher Lsg.) 1.67. Optisch zweiachsig, Ebene der optischen Achsen parallel der Symmetrieebene. $2V_a$ etwa 80°. Optisch negativ, geneigte Dispersion, $\upsilon < \rho$, Doppelbrechung stark, für Flächen parallel {001} = 0.0297. — Gef. von CHR. CHRISTENSEN 17.59% Na_2O, 0.77 CaO, 0.13 MgO, 7.22 TiO_2, 27.59 SiO_2, 0.30 MnO, 0.20 FeO, 33.56 Nb_2O_5, 1.98 Fl, 11.01 H_2O, zusammen 100.35, nach Abzug des den 0.83% O äqu. Fl: 99.52. Das Mineral war teilweise zers. Es kann nicht festgestellt werden, wieviel H_2O zum Mol. gehört. 1.75% H_2O gehen schon unter 100° fort, sind also höchst wahrscheinlich hygroskopisch. Angenäherte Formel: $10Na_2O,4NaFl,(Ca.Mg.Mn.Fe)O$,

$4TiO_2,19SiO_2,5Nb_2O_5,21H_2O$. O. B. BOEGGILD (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 181; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 682). [Über andere natürliche Silikate s. unter den seltenen Erdmetallen.] — [S. a. S. 193 unten.]

NIOB UND CHROM.

A. *Niobchrom.* — Zusammenschmelzen von Cr_2O_3 mit Nb im elektrischen Ofen gibt eine spröde Legierung. MOISSAN (*Compt. rend.* **133**, (1901) 20; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 431).

B. *Niobchromsäure.* — Die wss. Lsg. von $NbOCl_5$ gibt mit K_2CrO_4 eine gelbe körnige Fällung, die zu durchscheinenden glasähnlichen gelben Stücken eintrocknet. BLOMSTRAND.

C. *Chromnioboxalat.* — S. bei Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND WOLFRAM.

Niobowolframsäure. — Nb_2O_5 gibt mit WO_3 interessante komplexe Verbb. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 158).

NIOB UND URAN.

A. *Uranylnioboxalat.* — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

B. *Natriumuranoniobat.* $7Na_2O,4UO_2,9Nb_2O_5$. *Uranopyrochlor. Künstlicher Hatchettolith.* — [Natürlicher ist wasserhaltiges Calciumuranoniobotantalat.] — Man schm. 2.9 g U_3O_8, 1.3 g Nb_2O_5 und 5 g NaFl ($UO_2 : Nb_2O_5 = 2 : 1$) im Porzellanofen. — Pomeranzenfarbige undeutlich ausgebildete Tafeln (neben tief braunroten oktaedrischen Kristallen). Isotrop, dem krist. UO_2 ähnlich. $D.^{20}$ (in Benzol) der größten Kristalle 5.156, $D.^{17}$ des äußerst fein gepulverten Prod. 5.173. — Gef. 10.78 % Na_2O, 28.67 UO_2, 60.73 Nb_2O_5, zusammen 100.18. Fl nicht nachweisbar. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 240).

NIOB UND MANGAN.

A. *Manganoniobate.* a) $3MnO,5Nb_2O_5$. — Durch Schmelzen des aus Kaliumniobat mit $MnSO_4$ gefällten Nd. mit Borsäure und Auskochen mit HCl-haltigem W. — Schmutziggelbes aus prismatischen Stäbchen bestehendes kristallinisches Pulver. D. 4.97. Verhalten gegen Säuren wie bei $4MgO,Nb_2O_5$ [S. 267]. — Gef. 13.66 % MnO, 86.17 Nb_2O_5, Summe 99.83 (ber. 13.71, 86.29). LARSSON (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 202).

b) MnO,Nb_2O_5. — Man hält ein Gemenge von 1 T. Nb_2O_5 und 1 T. $MnFl_2$ mit überschüssigem geschm. KCl etwa eine Stunde auf heller Rotglut und läßt langsam erkalten. So konnten, selbst mit überschüssigem $MnFl_2$, andere Verbb. nicht erhalten werden. — Rosenfarbige durchsichtige rhombische Prismen, manchmal als breite rechtwinklige Blättchen. $D.^{18}$ 4.94. — Gef. 21.15 % MnO, 79.13 Nb_2O_5 (ber. 20.94, 79.06). A. JOLY (*Compt. rend.* **81**, (1875) 269; *Ann. sc. Éc. norm.* [2] **6**, (1877) 183).

B. *Manganoniobhydrofluorid.* $5MnFl_2,3NbFl_5,5HFl,28H_2O$. — Man löst gleiche Aeqq. von Manganokarbonat und Niobsäure in konz. HFl und läßt verdunsten. — Große rosenfarbige längliche Prismen. Verliert HFl an der Luft. Verliert bei 110° 29.79 bzw. 30.00 % an Gew. (ber. 30.81). B. SANTESSON (*Om några af metallen Niobiums föreningar, Upsala* **1875**; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 54).

	Berechnet	Santesson Gefunden	
Mn	16.81	16.84	16.57
Nb	17.23	17.18	17.33

C. *Manganonioboxalat* [?]. — S. bei Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND ZINK.

A. *Zinkniobate.* a) ZnO,Nb_2O_5. — Durch Schmelzen des aus einer Lsg. von Kaliumniobat durch $ZnCl_2$ gefällten Salzes mit Borsäure und Auswaschen der fein pulverisierten Schmelze mit W. — Braune Aggregate, wahrscheinlich rhombisch. D. 5.69. Verhalten gegen Säure wie bei $4MgO,Nb_2O_5$ [S. 267]. Larsson (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 199).

b) $7ZnO,6Nb_2O_5,25H_2O$. — Man fügt zu einer Lsg. von $7Na_2O,6Nb_2O_5$ wss. $ZnSO_4$. — Weißer in W. unl. Nd. Bedford (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1218).

a)		Larsson
ZnO	23.21	23.38
Nb_2O_5	76.79	76.71
ZnO,Nb_2O_5	100.00	100.09

b)		Bedford
ZnO	21.69	21.86
Nb_2O_5	61.18	60.87
H_2O	17.13	17.27
$7ZnO,6Nb_2O_5,25H_2O$	100.00	100.00

B. *Zinkniobhydrofluorid.* $Zn_5Nb_3Fl_{25},5HFl,28H_2O$. — Aus der Lsg. von Zn und einer aeq. Menge Niobsäure in HFl. — Unl. in W., wird beim Erhitzen damit zers. B. Santesson.

C. *Zinknioboxyfluorid.* $ZnNbOFl_5,6H_2O$. — Kristallisiert aus einer mit $ZnFl_2$ versetzten Lsg. von Niobsäure in HFl. — Trigonal; $\alpha = 112°6'$. (a : c = 0.519). Entweder vorherrschend das Rhomboeder s{11$\bar{1}$} mit a{10$\bar{1}$}, oder lange Prismen von a, am Ende r{100}, selten s. (100) : (010) = 52°33'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = *83°24'. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 584).] Isomorph mit Zinktitanfluorid. [Ds. Handb. IV, 1, 90.] — Gef. 17.18 % Zn, 25,14 Nb (ber. 17.19, 24.86). — Zink-Verbb. mit anderer Zus. ließen sich nicht erhalten. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, 41; *J. B.* **1865**, 206).

D. *Zinknioboxalat* [?]. — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND CADMIUM.

A. *Cadmiumniobat.* CdO,Nb_2O_5. a) *Wasserfrei.* — Analog dem Zinksalz. Auskochen der Schmelze mit HCl-haltigem W. — Gelbbraunes kristallinisches Pulver aus kleinen sehr flächenreichen Kristalle. D. 5.93. [Verhalten wie bei $4MgO,Nb_2O_5$ (S. 267).] Larsson.

b) *Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O.* — Aus $Na_2O,Nb_2O_5,7H_2O$ und Cd-Salz. — Gelblichweißer Niederschlag. Balke u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1652).

a)		Larsson
CdO	32.32	33.02
Nb_2O_5	67.68	67.65
CdO,Nb_2O_5	100.00	99.67

b)		Balke u. Smith
CdO	28.01	
Nb_2O_5	58.25	58.03
H_2O	13.74	13.91
$CdO,Nb_2O_5,3^1/_2H_2O$	100.00	

B. *Cadmiumniobhydrofluorid.* $Cd_5Nb_3Fl_{25},5HFl,28H_2O$. — Aus der Lsg. aeq. Mengen von Cadmiumkarbonat und Niobsäure in konz. HFl. — Längliche durchsichtige Prismen, die bald unter HFl-Verlust opak werden. Unl. in W. — Verliert bei 110° 28.64 bzw. 28.60 % an Gewicht. SANTESSON.

	Berechnet	SANTESSON Gefunden	
Cd	29.16	29.24	29.46
Nb	14.68	14.67	14.63
Fl	29.67		28.88

NIOB UND THALLIUM.

Thallonioboxyfluorid. Tl_2NbOFl_5. — Aus den Lsgg. von TlFl und $NbFl_5$. — Farblose durchsichtige Kristalle. Rhombisch. a : b : c = 0.4261 : 1 : 1.0129. Pyramidale Kombination von r{101}, q{011} mit c{001}, oder achtseitige Tafeln nach c{001}, mit q, r, und x{122}. (001) : (101) = *67° 11′; (011) : (001) = *45° 22′; (011) : (101) = 74° 11½′; (122) : (001) = 72° 14½′; (122) : (101) = 38° 8½′; (122) : (011) = 49° 10′. L. in W. Kann umkristallisiert werden und scheidet sich dann in dünnen Platten aus. — Gef. 66.58 % Tl, 15.21 Nb, 15.62 Fl (ber. 66.62, 15.26, 15.51). BALKE u. SMITH.

NIOB UND BLEI.

Bleinioboxalat. — $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3$ gibt mit Bleisalzen einen weißen dickflockigen Nd. — Wird durch H_2S schwarz; die freie Säure kann so nicht erhalten werden. HNO_3 zers. unter Abspaltung von Nb_2O_3. L. in w. konz. HCl. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 76).

NIOB UND EISEN.

A. *Niobeisen.* — Nb und Fe scheinen sich in allen Verhältnissen miteinander zu legieren. 90 % Fe und 10 % Nb ergeben eine harte Legierung; konz. H_2SO_4 löst Niob. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 149).

B. *Eisenniobate.* a) *Ferroniobat*[?]. FeO,Nb_2O_5[?]. — Ist schwerer als die Niobate des K, Ca, Mg, Mn, Y rein oder in meßbaren Kristallen zu erhalten. — 1. Man erhitzt ein Gemenge von 3 T. Nb_2O_5 und 2 T. $FeFl_2$ mit überschüssigem geschm. KCl 2 Stdn. im Platintiegel auf Hellrotglut und zieht mit W. aus. — 2. Läßt man bei Hellrotglut HCl über ein inniges Gemisch von Nb_2O_5 und Fe_2O_3 strömen, so erhält man neben krist. Nb_2O_5 kleine sehr glänzende eisenschwarze Prismen, doch nur in ganz geringer Menge. — Stahlschwarze grobe faserige Prismen, häufig vermengt mit krist. Nb_2O_5. A. JOLY (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 184). — Da man ähnliche Prodd. durch Schmelzen von eisenhaltigem Nb_2O_5 mit Borsäure erhält, spielt der Gehalt an $Fe^{\cdots}$(!) hier möglicherweise nur eine Rolle als Farbstoff. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 227).

b) *Ferriniobate.* α) *Zweifelhafte Verbindung.* — Beim Schmelzen von Nb_2O_5 mit $CaCl_2$ und Fe_2O_3 entstehen in kleiner Menge schwarze glänzende Würfel, die bei vollkommen gleichem Aussehen teils magnetisch teils unmagnetisch sind. Wahrscheinlich liegt ein eisenreiches Calciumniobat vor. HOLMQUIST.

β) $2Fe_2O_3,3Nb_2O_5,8H_2O$. — Der durch $FeCl_3$ in Alkaliniobat-Lsg. nach ROSE [S. 215] erzeugte Nd. enthält [wie getrocknet?, im Original Druckfehler] 26.48 % Fe_2O_3, 62.33 Nb_2O_5, 11.12 H_2O (ber. 25.24, 63.40, 11.36). RAMMELSBERG.

C. *Ferroniobhydrofluorid.* $Fe_3Nb_2Fl_{16},4HFl,19H_2O$. — Man löst Fe und Niobsäure in aeq. Mengen in HFl. — Grünlichgelbe dünne Prismen. — Gef. 15.92 % Fe, 17.28 Nb, 31.84 Gewichtsverlust (ber. 15.53, 17.37, 31.60). SANTESSON.

D. *Eisenmnioboxalate.* — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

E. *Kaliumniobferrocyanide*[?]. a, α) $KNb_{16}[Fe(CN)_6]_2$ *und* a, β) $K_2Nb_{12}[Fe(CN)_6]$. — Sind wahrscheinlich Gemenge von Kaliumniobferrocyanid mit Niobsäure. Die Richtigkeit der von ATTERBERG aufgestellten Formeln ist fraglich. — Entstehen nach b) bei Zusatz von HCl oder H_2SO_4; α) bei einem größeren Überschuß von $K_4Fe(CN)_6$. — Bräunliche Pulver. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 444).

b) $K_9(NbO)_5[Fe(CN)_6]_6,10H_2O$. — Bei Zusatz von HCl zu einer Lsg. von Niobsäure und $K_4Fe(CN)_6$. — Braunes Pulver. ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 355).

	a, α)	WYROUBOFF	a, β)	WYROUBOFF
K	1.22	1.00	3.68	2.6
Nb	47.40	48.09	53.21	57.3
Fe	3.52	3.59	2.64	2.6
CN	9.83		7.36	
H_2O	38.03		33.11	
	100.00		100.00	

b)	Berechnet	ATTERBERG Gefunden
K	15.48	15.41
Nb	20.67	20.81
Fe	14.78	12.62

F. *Natriumcalciumferriniobate.* — Schm. man 42 g Nb_2O_5, das recht beträchtliche Mengen Fe_2O_3 (und Mn_2O_3) enthält, mit 17 g CaO und 15 g NaFl in einer Platinschale bei Porzellanofenhitze [vgl. Natriumcalciumniobat (S. 265], so krist. zunächst (an der Oberfläche der Schmelze und an den Wänden der Schale) b), dann (in den Drusenräumen) a). (Die kompakteren Teile der Schmelze bestehen aus in einer weißen graupigen Zwischenmasse eingebetteten Körnern von Pyrochlor und Dysanalyt. Ein über den Rand der Schale in eine äußere gekletterter Teil der Schmelze erstarrte zu tief granatroten Oktaedern. Die Prodd. a) und b) sind durch die Thalliumsilbernitrat-Schmelze unvollständig zu trennen, durch nachfolgendes Auslesen aber genügend rein zu erhalten. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 234).

a) *Ferrioxydhaltiger künstlicher Kalkpyrochlor.* — Gelbbraune oder [s. oben] granatrote klare stark lichtbrechende isotrope Oktaeder. D. $^{17 \text{ bis } 20}$ (in Benzol) 4.139, 4.377 (Analysenmaterial), 4.365, 4.541 (etwas dunkler als die drei vorhergehenden Proben), 4.088 (granatfarben). HOLMQUIST.

b) *Natriumcalciumferri-Dysanalyt (künstlich).* — Schwarze halbmetallisch glänzende Würfel, wie die natürlichen Perowskit- und Dysanalytkristalle. D. $^{17 \text{ bis } 20}$ (in Benzol) 4.531, 4.457, 4.404, 4.427, 4.350. HOLMQUIST.

	HOLMQUIST a)	b, α)	b, β)
Na_2O	8.20	11.42	7.77
CaO	16.67	12.81	13.56
Mn_2O_3	0.39	1.11	1.18
Fe_2O_3	1.91	6.63	7.02
Nb_2O_5	70.09	66.57	70.47
Fl	4.66		
	101.92	98.54	100.00
$— O = Fl_2$	1.95		
	99.97		

b, α) unmittelbar gef.; b, β) ber. unter der Annahme, daß die Differenz 1.46 % Fl war, = 2.51 %, dazu 1 Aeq. Na_2O = 4.08 %, abgezogen und auf 100 % ber. — a) ist anzusehen als $2CaO,Nb_2O_5 + 20NaCaNb_2O_6Fl + 9NaCa_2Nb_2O_7Fl$, worin 3Ca zum Teil durch $Fe_2^{\cdots}$ ersetzt ist [andere Deutungen im Original. — b) stellt eine isomorphe Mischung aus $16NaNbO_3$, $8Ca_2Nb_2O_7$ und $3Fe_2O_3,Nb_2O_5$ dar. HOLMQUIST.

G. *Manganoferroniobat.* $(^1/_3MnO.^2/_3FeO)Nb_2O_5$. — Der *Niobit* [über Niobite im allgemeinen s. S. 195 und unter Nb und Ta] von Chanteloube bei Limoges hat diese Zus. DAMOUR bei JOLY. — Man erhitzt ein Gemenge von 5 T. Nb_2O_5, 4 T. $FeFl_2$ und 2 T. $MnFl_2$ auf lebhafte Rotglut. — Kleine schwarze sehr glänzende Kristalle. D. 5.24 [Angabe der Temp. fehlt]; die D. des Minerals ist etwas höher (5.72). — Gef. 7.22 % MnO, 14.89 FeO, 77.99 Nb_2O_5 [ber. Zahlen sind nicht angegeben]. JOLY. Gef. 7.17 % MnO, 14.50 FeO, 78.74 Nb_2O_5. DAMOUR.

NIOB UND NICKEL.

A. *Nickeloniobat* (?). — Durch Fällen einer Lsg. von Kaliumniobat mit $Ni(NO_3)_2$ und Schmelzen des Nd. mit Borsäure bildet sich eine M. unbestimmbarer Kristalle. — Gef. 28.43 % NiO, 69.10 Nb_2O_5. LARSSON (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 204).

B. *Nickeloniobhydrofluoride.* a) $Ni_3Nb_2Fl_{16},4HFl,19H_2O$. — Man löst gleiche Äqq. von Niobsäure und Nickelkarbonat in HFl. — Grünliche dünne Nadeln. Verliert an der Luft HFl. Unl. in W., von sd. W. zers. — Verliert bei 150° 27.81 bzw. 27.72 % an Gew. (ber. 31.35). B. SANTESSON (*Om några af metallen Niobiums föreningar, Upsala* **1875**; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, (1875) 54).

	Berechnet	SANTESSON Gefunden	
Ni	16.22	16.22	16.01
Nb	17.23	17.25	17.44

b) $Ni_5Nb_3Fl_{25},5HFl,28H_2O$. — Aus der Mutterlauge von a). — Dunkelgrüne abgeplattete Prismen. — Gef. 17.35 % Ni, 17.17 Nb (ber. 17.82, 17.03). SANTESSON.

C. *Nickelonioboxalat* [?]. — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND KOBALT.

A. *Kobaltoniobat.* CoO,Nb_2O_5. — Durch Schmelzen des aus Kaliumniobat-Lsg. durch $Co(NO_3)_2$ gefällten Nd. mit Borsäure und Auskochen der Schmelze mit W. — Dunkelblaues kristallinisches Pulver. D. 5.56. Verhalten gegen Säuren wie bei $4MgO,Nb_2O_5$. [S. 267.] — Gef. 22.33 % CoO, 78.09 Nb_2O_5, Summe 100.42 (ber. 21.87, 78.13). LARSSON.

B. *Kobaltoniobhydrofluorid.* $Co_5Nb_3Fl_{19},5HFl,28H_2O$. — Analog dem Zinksalz [S. 270]. — Dunkelrote prismatische Kristalle. — Verliert bei 125° 29.66 % an Gew. — Gef. 18.12 Co, 17.12 Nb (ber. 17.82, 17.03). SANTESSON.

C. *Kobaltonioboxalat* [?]. — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND KUPFER.

A. *Cupriniobat.* CuO,Nb_2O_5. a) *Wasserfrei.* — Analog CoO,Nb_2O_5. Auskochen mit HCl enthaltendem W. — Schwarze Kristallaggregate mit glänzenden Flächen. D. 5.60. Verhalten wie bei $4MgO,Nb_2O_5$ [S. 267]. LARSSON.

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man trocknet den von ROSE aus Natriumniobat- und $CuSO_4$-Lsgg. erhaltenen hellgrünen Nd. bei 100°. — Gef. 21.53 % CuO, 69.62 Nb_2O_5, 9.39 H_2O (ber. 20.71, 69.90, 9.39). RAMMELSBERG.

β) *Mit 3½ Mol. H_2O.* — Durch Zusatz von $CuSO_4$-Lsg. zu wss. $Na_2O,Nb_2O_5,7H_2O$. — Grüner Nd. Beim Erhitzen tiefbraun. BALKE u. SMITH.

a)		LARSSON
CuO	22.88	23.46
Nb_2O_5	77.12	77.00
CuO,Nb_2O_5	100.00	100.46

b, β)		BALKE u. SMITH
CuO	19.43	19.37
Nb_2O_5	65.19	65.23
H_2O	15.38	14.97
$CuO,Nb_2O_5,3^1/_2H_2O$	100.00	99.57

B. *Cuproniobhydrofluorid.* $Cu_2NbFl_9,HFl,9H_2O$. — Analog dem Zinksalz [S. 270]. — Dunkelblaue breite abgeplattete Kristalle, die durch W. unter B. eines weißen Pulvers zers. werden. SANTESSON.

	Berechnet	Santesson Gefunden	
Cu	22.13	22.59	22.67
Nb	16.37	16.30	16.02

[In *Bull. soc. chim.* ist (offenbar infolge eines Druckfehlers) noch angegeben: gef. 32.07% Fe (ber. 33.10). Diese Zahl soll sich wahrscheinlich auf den Gew.-Verlust beim Erhitzen beziehen.]

C. *Cuprinioboxyfluorid.* $CuNbOFl_5,4H_2O$. — Darst. analog der des Zinksalzes [S. 270]. Man konz. die Lsg. bis zur Sirupdicke. — Schön blaue und stark glänzende Kristalle. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7627 : 1 : 0 5629. β = 103°20′. Bipyramidal ausgebildete Kombination von vorherrschend o{111}, ω{11$\bar{1}$}, mit m{110}, c{001}, b{010}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *73°10′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 43°30′; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = 53°3′; (001) : (111) = *37°40′; (001) : (110) = *79°20′; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = 47°25′. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, 1, 583).] Verliert bei 100° nicht an Gew. Wird leicht feucht. Sll. in W. — Gef. 18.45% Cu, 27.28 Nb (ber. 18.65, 27.61). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 42; *J. B.* **1865**, 206).

D. *Cuprinioboxalate.* — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND SILBER.

A. *Silberniobate.* a) $Ag_2O,Nb_2O_5,2H_2O$. — Beim Zusatz von wss. $AgNO_3$ zu einer Lsg. von Na_2O,Nb_2O_5. — Weißer Nd., trocken schwach gelb. Wird am Sonnenlichte langsam dunkel. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1652). Der aus Alkaliniobat-Lsg. durch $AgNO_3$ gefällte gelbstichige Nd. wird schon neben H_2SO_4 braun, bei 100° schwarz. H. Rose (*Pogg.* **113**, (1861) 292).

b) $7Ag_2O,6Nb_2O_5,5H_2O$. — Aus der Lsg. von $7Na_2O,6Nb_2O_5$ und verd. Lsg. von $AgNO_3$. Der Nd. wird mit sd. W. ausgewaschen und getrocknet. — Weißer Nd. Unl. in Wasser. Bedford (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1218).

a)		Balke u. Smith	b)		Bedford
Ag_2O	43.36	43.05	Ag_2O	48.89	48.72
Nb_2O_5	49.91	49.53	Nb_2O_5	48.40	48.72
H_2O	6.73	6.61	H_2O	2.71	2.52
$Ag_2O,Nb_2O_5,2H_2O$	100.00	99.19	$7Ag_2O,6Nb_2O_5,5H_2O$	100.00	99.96

Die schwarz gewordene Verb. a) enthält 47.31% Ag_2O, 50.45 Nb_2O_5, 1.99 H_2O (ber. für $Ag_2O,Nb_2O_5,{}^1/_2H_2O$ 45.58, 52.65, 1.77). Rammelsberg.

B. *Silbernioboxalat.* — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND QUECKSILBER.

A. *Mercuroniobat.* $Hg_2O,Nb_2O_5,3H_2O$(?) — $HgNO_3$ erzeugt in Natriumniobat-Lsg. [vgl. S. 215] einen grünlichgelben voluminösen Nd., getrocknet dunkler, bei 100° rot. Rose. — Gef. in dem auf 100° erhitzten Nd. 59.79% Hg_2O, 33.21 Nb_2O_5 (ber. 56.37, 36.31). Rammelsberg.

B. *Mercuriniobhydrofluorid.* $Hg_3NbFl_{11},8H_2O$. — Aus der Lsg. gleicher Mengen Niobsäure und HgO in HFl, nach Abscheidung von zuerst ausfallendem $HgFl_2$ und einer weißen M., sobald die Lsg. konz. ist. — Sphärische M. von kurzen prismatischen Kristallen. W. zers. und liefert k. einen gelben Nd., w. ein weißes Pulver. — Gef. 57.98% Hg, 8.76 Nb (ber. 57.31, 8.97). Santesson.

C. *Mercuronioboxalat.* — S. unter Nioboxalsäure [S. 245].

NIOB UND ZIRKONIUM.

A. *Zirkoniumniobat.* $ZrO_2,5Nb_2O_5$. — Durch Schmelzen der aus Kaliumniobat-Lsg. durch $ZrCl_4$ gefällten Verb. mit Borsäure und Auskochen mit HCl enthaltenden W. — Trübe fein geriefte stäbchenförmige Nadeln. D. 5.14. Verhalten gegen Säuren wie bei $4MgO,Nb_2O_5$ [S. 267]. LARSSON. — Durch Zusammenschmelzen von ZrO_2 mit Nb_2O_5 und NaFl bei hoher Temp. entstehen gitterartig zusammengefügte ziemlich stark doppelbrechende Stäbe mit optischen Anomalien, die an die bei Perowskitsubstanzen gewöhnlich vorkommenden erinnern. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 227).

		LARSSON	
ZrO_2	8.34	9.62	8.47
Nb_2O_5	91.66	91.46	91.60
ZrO_2,Nb_2O_5	100.00	101.08	100.07

B. $Na_5Ca_{10}Fe_3Zr_3Si_{10}Nb_2O_{24}$. — Natürlich als *Wöhlerit.* Monoklin. Härte 5.5, D. 3.41 Hell- bis harzgelb, bräunlich oder grünlich. Glas- bis harzglänzend. Halbdurchsichtig. [Analysen s. S. 196.]

NIOB UND THORIUM.

Thoriumniobat. $5ThO_2,16Nb_2O_5$. — Scheinbar nicht homogen. HOLMQUIST. — Analog $ZrO_2,5Nb_2O_5$ durch $Th(SO_4)_2$. Auskochen der Schmelze mit W. — Prismatische Nadeln, zuweilen Zwillingsbildung. D. 5.21. Starke Licht- und Doppelbrechung. LARSSON. Wahrscheinlich rhombisch. Optisch zweiachsig, mit nicht besonders starker Doppelbrechung. Winkel zwischen den zwillingsartig zusammengewachsenen Prismen im Durchschnitt 88°. HOLMQUIST (a. a. O., 226). Weitere Eigenschaften ähnlich wie bei $4MgO,Nb_2O_5$ [S. 267]. LARSSON.

		LARSSON	
ThO_2	23.67	22.69	23.75
Nb_2O_5	76.33	76.52	76.33
$5ThO_2,16Nb_2O_5$	100.00	99.21	100.08

Die von LARSSON neben den Nadeln beobachteten kleinen Kristalle von kubischem Aussehen mit Doppelbrechung gehören möglicherweise einem *andern Thoriumniobat* an. HOLMQUIST.

F. Ephraim und H. Kroll.

TANTAL.

Über *Literatur, Geschichte* und *Vorkommen* s. S. 192 ff., über letzteres auch A. SIEMENS (*Chem. N.* **100**, (1909) 223) und P. BREUIL (*Gén. civ.* **54**, 7, 25; *Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **57**, (1909) 27, 45).

TANTAL UND SEINE VERBINDUNGEN IM ALLGEMEINEN.

A. *Darstellung.* a) *Verarbeitung der Mineralien auf Tantalverbindungen.* — [Die ersten und hauptsächlichsten Operationen sind auf S. 197 ff., besonders auf S. 205 bis 207, gebracht worden.] — Das [mit Vorteil aus HCl, W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 62); dreimal aus fast sd. W. mit so viel HFl, daß kein Oxysalz entstehen kann, Cl. W. BALKE (*Double Fluorides of Tantalum, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton* (*Pa.*) [ohne Jahr], 4)] umkrist. K_2TaFl_7 [oder das nach MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 212) durch mehrmaliges Auslaugen mit sd. W. von K_2NbOFl_5 völlig befreite] wird mit dem gleichen Gewicht konz. H_2SO_4 [mehrmals, vorsichtig wegen starken Stoßens, MUTHMANN WEISS u. RIEDELBAUCH] abgedampft, bis die anfangs fl. M. bei etwa 400° trocken wird, [mit dem doppelten Gewicht H_2SO_4 bis zum Pastigwerden erhitzt, um SiO_2 zu entfernen, BALKE], der [feinst gepulverte, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH] Rückstand mit W. [die Paste mehrmals mit großen Mengen W., BALKE] ausgekocht, bis in einer größeren Menge des Filtrats H_2SO_4 nicht mehr nachweisbar ist, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH, und die bleibende körnige, etwas kristallinische Tantalschwefelsäure durch starkes Glühen zersetzt. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, (1866) 62; **9**, (1866) 251). Zur Vermeidung des Verspritzens empfiehlt es sich, das K_2TaFl_7 mit H_2SO_4 nur zu befeuchten und kräftig zu erhitzen und beides häufig zu wiederholen. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Durch Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$ gelingt es [leicht, WÖHLER (*Ann.* **31**, (1839) 120), schließlich, H. ROSE, durch drei- bis viermaliges Glühen auf dem Gebläse unter häufigerem Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH], die H_2SO_4 zu entfernen, wobei Ta_2O_5 kristallinisch wird. Auch mehrwöchiges Auswaschen mit sd. W. oder Behandeln des ziemlich ausgewaschenen Hydrats mit NH_3 führt zum Ziel. In letzterem Falle geht die Tantalsäure bisweilen milchig durchs Filter. Dies wird durch Zusatz von etwas NH_4Cl verhindert. H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 69).

Geeignetes Ausgangsmaterial ist australischer Fergusonit, ein Yttriumniobattantalat mit viel Ta_2O_5 (54.22%) und wenig Nb_2O_5 (1.80%). Man trennt (1) die basischen von den sauren Bestandteilen, im wesentlichen nach G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 1676) [vgl. a. ds. Handb., S. 197], und (2) letztere durch die Na_2CO_3-$NaNO_3$-Schmelze [s. WEISS u. LANDECKER (S. 203)]. (1) Man verreibt bis zur Staubfeinheit, siebt

wiederholt (zuletzt im Seidensieb), schließt durch portionsweises (je 9 g Mineral) Schmelzen mit der vierfachen Menge $KHSO_4$ in hohen bedeckten Platintiegeln auf, laugt die fein gepulverten Schmelzen unter starkem Turbinieren achtmal mit k. W. aus, indem jedesmal vom Ungelösten abdekantiert wird, bis das abgegossene W. mit NH_3 kaum noch einen Nd. gibt, kocht den farblosen Rückstand zweimal mit konz. HCl, einmal mit $(NH_4)_2S$ und wieder mit konz. HCl aus, wäscht mit HCl (um ein Kolloidwerden der Erdsäuren zu verhindern), oxydiert S mit rauchender HNO_3, wäscht und trocknet. Aus 74 g Mineral 38 g Rückstand. (2) Man schm. 15 g Na_2CO_3 im Platintiegel ein, trägt vorsichtig 7.5 g Erdsäuregemisch ein, fügt noch 4 g Na_2CO_3 zu, sodaß die Schmelze gerade dünnfl. beibt, setzt 1.6 g $NaNO_3$ zu, erhitzt $^3/_4$ Stunden, kocht die Schmelze 1 Stunde mit $^3/_4$ l W. aus, filtriert, läßt über Nacht stehen, liest die schönsten Kristalle von $Na_4Ta_3O_{10}H,12.32H_2O$ aus und schlämmt durch k. W. unansehnliche Anteile ab, löst den Rest in viel h. W., leitet $1^1/_2$ Stunden CO_2 ein, kocht auf, läßt den farblosen Nd. absitzen, wäscht nach dem Filtrieren mit h. NH_4Cl enthaltendem W., trocknet bei 100°, rührt mit etwas rauchender HNO_3 an (um Bräunlichwerden des Ta_2O_5 zu verhüten), verdampft langsam zur Trockne und glüht. Ausbeute 21 g. E. Wedekind u. W. Maas (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 2314).

b) *Verarbeitung der Verbindungen auf Tantal.* — Unrein nach älteren Verff. — Aus $TaBr_5$ s. S. 306. — 1. Durch Zers. von Ta_2O_4. Bügelförmige Fäden aus Ta_2O_4 [S. 290] werden an Platinkontakten befestigt, in Glasbirnen eingeschmolzen und nach Evakuierung der Luft durch Wechselstrom in schwaches Glühen gebracht. Nach vollständigem Evakuieren der aus dem porösen Körper ausgeschiedenen Luft wird die Temp. des glühenden Fadens höher gesteigert, bis er bei beginnender Weißglut stellenweise äußerst hell zu leuchten anfängt. Die hellen Punkte werden allmählich zu immer länger sich dehnenden Linien, und der Körper kommt seiner ganzen Länge nach in gleichmäßiges Glühen. Dabei scheidet sich viel O aus, und die braune Farbe des Ta_2O_4 geht in reines metallisches Grau über. W. von Bolton (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 47). Bei Verwendung von Gleichstrom sintert Ta_2O_4 nur. Von Bolton (*a. a. O.*, 723). Ta_2O_5 liefert im Kreise einer starken Volta'schen Säule rötlichgelbe sehr spröde Körner. Children (*Schw.* **16**, (1816) 365). — 2. Man erhitzt ein Gemenge von Ta_2O_5 (1 Mol.) und C (5 At.) im Perrot'schen Ofen und dann in einem Graphittiegel 10 Minuten lang im elektrischen Ofen mit 800 Amp. und 60 Volt. Moissan (*Compt. rend.* **134**, (1902) 211; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 434). Der so erhaltene König mit 0.5% C ist ein Karbid oder eine Legierung des Metalls mit Karbid. Von Bolton (*a. a. O.*, 47). Man erhält sehr reines Ta, wenn man bei der Reduktion bei Weißglut die Luft völlig ausschließt, z. B. in H arbeitet. Dabei ist Überschuß von C und möglichst B. von CO_2 zu vermeiden. Der von Ta aufgenommene H wird durch Schmelzen im elektrischen Vakuumofen vollständig vertrieben. Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 216706 (1907); *C.-B.* **1910** I, 218). Durch Glühen von Ta_2O_5 im Kohlentiegel wird Ta_2O_4 [S. 290] erhalten. Berzelius, Gahn u. Eggertz (*Schw.* **16**, (1816) 437). Ta_2O_4 zeigt sich mit einer dünnen, gelblichen, schwach metallglänzenden Schicht Ta überzogen, die elektrisch gut leitet und beim Glätten mit Achat lebhaften Glanz und mehr eisengraue Farbe annimmt. Berzelius (*Lehrb.*). Weißglühen von Ta_2O_5 mit C und Na_2CO_3 oder von alkaliarmem Alkalitantalat im Kohlentiegel liefert ein Gemenge von TaN und TaC [s. unter Ta und C]. A. Joly (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 506). — 3. Man entzündet das Gemenge von 27 g Ta_2O_5 mit 20 g „Mischmetall" [s. bei Ce] mit der Zündmasse. Weiss u. Aichel (*Ann.* **337**, (1904) 387). Das Abbrennen erfolgt nur sehr langsam, niemals findet ein Zusammenfließen der Schlacke statt. Man erhält vielmehr ein Gemenge von gesintertem Oxyd und Körnchen geschm. Metalls. Der Reduktionsvorgang verläuft nicht in so kurzer Zeit, daß die frei werdende Wärme ausreicht, die Reduktions-Prodd. zum vollkommenen Schmelzen zu bringen, auch nicht bei Verwendung größerer Mengen Substanz. Man erhält einen glatt zusammengeschm. König durch möglichstes Herabsetzen der Wärmeverluste und Ausführung der Rk. in einem Gefäß, das beim Reduktionsbeginn schon auf höhere Temp. vorgewärmt ist. Man stampft ein Gemenge von Ta_2O_5 (im kleinen Überschuß) und Mischmetall in einen hessischen Tiegel, der mit MgO

ausgekleidet ist und außen von starken Eisendrähten zusammengehalten wird, stülpt auf diesen Tiegel einen etwas größeren, der im Boden ein kleines Loch hat, stellt beide in einen großen Tiegel so, daß der MgO-Tiegel vom Boden des äußeren einige cm entfernt bleibt (Verkeilen mit Chamottescherben), stellt das Ganze in ein größeres Gefäß, das h. Chamottesand von etwa 400° enthält, füllt in den Zwischenraum der beiden Tiegel schnell Eisenthermit (mehrere kg auf 200 g Mischmetall), der vorher in einer Eisenschale erhitzt ist (ungefährlich), entzündet ihn und füllt weitere Mengen Thermit nach, bis der Zwischenraum bis nahe an den Rand des MgO-Tiegels mit geschm. Fe und Al_2O_3 gefüllt ist. Die von diesen herrührende Wärme durchdringt den MgO-Tiegel sehr schnell, sodaß sich das Ta_2O_5-Mischmetall-Gemenge gewöhnlich schon entzündet, ehe man mit dem Füllen des Zwischenraums fertig ist. Das Rk.-Gemenge wird von allen Seiten fast gleichzeitig zur Umsetzung gebracht. Nach etwa sechsstündiger Abkühlung kann man den MgO-Tiegel herausnehmen. Die nur geringe Mengen Ta_2O_5 enthaltende Schlacke schm. vollständig zusammen und überdeckt und umgibt den Metallkönig. Dieser enthält 99.76% Ta neben geringen Mengen von Fe und Ceritmetallen. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*a. a. O.*, 65). Bei Reduktion von Ta_2O_5 mit Al entsteht eine Legierung [s. unter Ta und Al]. Das Verf. von GOLDSCHMIDT liefert ein Al enthaltendes sehr hartes und sprödes Prod., VON BOLTON (*a. a. O.*, 48); gibt ohne Explosionen leicht ein mäßig reines, sehr hartes und sprödes Tantal. W. K. VAN HAAGEN *Tantalum and some of its Halides, Thesis, Univ. Pennsylvania, Easton, Pa.* **1909**, 18). Zn und Mg geben bei Einw. auf Ta_2O_5, SMITH u. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 96), P-Dampf bei Einw. auf Natriumtantalat, H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 66; *Ber. Berl. Akad.* **1856**, 385). nicht das Metall. — 4. Durch Erhitzen von trockenem K_2TaFl_7 mit Alkalimetall und Entfernung des Alkalifluorids mit Wasser. BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 10); H. ROSE. Die Rk. findet unter Feuererscheinung statt. Das Prod. nimmt beim Glühen höchstens 17% O auf. BERZELIUS. Man erhitzt 3 T. Na_2TaFl_7 mit 1 T. Na in einem gußeisernen gut bedeckten Tiegel unter Bedecken mit einer dicken KCl-Schicht, um die B. von Natriumtantalat zu vermeiden. Die in Anteilen in k. W. gebrachte Schmelze hinterläßt ein schwarzes Pulver, das mit verd. A. zu waschen ist. Das Prod. enthält 58.34% Tantal. ROSE. So entsteht ein Hydrid enthaltendes Metall. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **31**, (1868) 100; *Compt. rend.* **66**, (1868) 180; *J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 426). Wurde ein geschlossener eiserner Zylinder, der mit übereinander liegenden Schichten von trocknem NaCl, Na, K_2TaFl_7, Na und NaCl völlig gefüllt war, in einem Windofen bei verhältnismäßig niedriger Temp. ½ Stunde erhitzt, so schmolz er nieder. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 65). Durch eine [nicht näher beschriebene] Modifikation des Verf. von BERZELIUS und ROSE erhält man [vgl. a. A. SIEMENS] ein fast 99% Ta enthaltendes Prod. [Analysen nach KNYRIM im Original.] Das zusammengepreßte und so leitend gemachte Pulver, das als Verunreinigungen hauptsächlich noch Oxyde enthält, wird im luftleeren Raume im elektrischen Flammenbogen geschmolzen. Die von O. SIMPSON ausgebaute Schmelzmethode beruht darauf, daß die Oxyde des Ta leichter schmelzen und daß sie in der Leere viel leichter zerstäubt werden als das Metall, man also letzteres von ihnen vollständig trennen kann. VON BOLTON (*a. a. O.*, 48); SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 155548 (1903); *C.-B.* **1904** II, 1678). Als Anode benutzt man zweckmäßig das zu reinigende Rohtantal, als Kathode reines Ta oder Ag. SIEMENS & HALSKE. Über Schmelzen von Ta-Pulver nach dem Zusammenpressen oder Sintern in der Leere oder in indifferenter Umgebung durch den elektrischen Strom vgl. a. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 152848 (1903); 152870 (1903); 153826 (1903); *C.-B.* **1904** II, 626, 802, 803). — 5. Man erhitzt mit Na geschichtetes $TaCl_5$ im eisernen Tiegel. Es verflüchtigt sich sehr viel $TaCl_5$. H. ROSE. Reduktion von $TaCl_5$ mit NH_3 liefert Nitrid [S. 295]. H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 146). — 6. *Kolloides Tantal.* Über Darst. von kolloidem Ta s. das Verf. von KUŽEL zur Darst. von kolloidem Pt und ds. Handb. III, **1**, 1210. — Über seine Peptisation und Pektisation: KUŽEL (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276; *D. R.-P.* 193379 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1654). Durch Zerstäubung mittels des elektrischen Funkens in Isobutylalkohol dargestelltes Sol erscheint im durchgehenden Licht braunschwarz, im reflektierten schwarz und hält sich 1 bis 2 Wochen. THE SVEDBERG (*Ber.* **39**, (1906) 1712).

B. *Atomgewicht und Wertigkeit.* a) *Atomgewicht.* — Wert für 1913: 181.5 (O = 16). INTERNATIONALE ATOMGEWICHTSKOMMISSION. Nach den Bestt. von BALKE [s. weiter unten]. Vgl. F. W. CLARKE, W. OSTWALD, T. E. THORPE u. G. URBAIN (*Chem. Ztg.* **35**,

(1912) 1237; *J. Chem. Soc.* **99**, (1911) 1867; *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1639; *Bull. soc. chim.* [4] **9**, (1911) 1). — BERZELIUS bestimmte das At.-Gew. durch Rösten des durch Glühen von Ta_2O_5 in CS_2-Dampf gebildeten Tantalsulfids. H. ROSE (*Pogg.* **15**, (1829) 145 und besonders *Pogg.* **99**, (1856) 575) zeigte dann, daß das so erhaltene Tantalsulfid nicht dem Ta_2O_5 entspricht [s. S. 296]. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 78) zers. daher $TaCl_5$ durch W. und erhielt im Mittel aus 12 (nicht sehr gut übereinstimmenden) Verss. aus 100 T. $TaCl_5$ 60.62 Ta_2O_5 und 203.52 AgCl. Aus dem AgCl und dem $TaCl_5$ folgt Ta = 175.0 (AgCl = 143.387), aus dem AgCl und dem Ta_2O_5 ebenfalls Ta = 175.0 (O = 16). Aber wahrscheinlich enthielt das von ROSE benutzte $TaCl_5$ etwas Niob. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 251) erhielt im Mittel von 4 Verss. aus 100 T. (auch von Kaliumsilicofluorid gereinigtem) K_2TaFl_7 56.59 Ta_2O_5 und 44.29 K_2SO_4, woraus Ta = 182.67 (K_2SO_4 = 174.274). Aus dem K_2SO_4 und dem K_2TaFl_7 folgt Ta = 182.21 (K = 39.137, Fl = 19). Beim Abdampfen von $(NH_4)_2TaFl_7$ mit H_2SO_4 und Glühen erhielt MARIGNAC im Mittel von 4 Verss. aus 100 T. $(NH_4)_2TaFl_7$ 63.25 Ta_2O_5, woraus nach Korrektion für die kleinen Mengen K_2TaFl_7, die das Ammoniumsalz enthielt, für Ta das At.-Gew. 182 folgt. Wiederholt mit K_2TaFl_7 ausgeführte Bestt. gaben gute Übereinstimmung mit 182. [Nähere Zahlenangaben fehlen im Original.] A. JOLY (*Ann. sci. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 141). Nach E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 155) sollten die Doppelfluoride zur Best. des At.-Gew. nicht verwendet werden, weil es unsicher ist, ob sie bei jeder Kristallisation mit demselben Mol.-Verhältnis erhalten werden. — Durch Best. des Verhältnisses Ta : Ta_2O_5 bei der Verbrennung von Ta in O fanden HINRICHSEN u. SAHLBOOM (*Ber.* **39**, (1906) 2600):

% O	22.12	22.01	22.10	22.08	22.15
At.-Gew.	180.65	181.77	180.98	181.14	180.59,

als Mittel das At.-Gew. 181.0. VAN HAAGEN (*Thesis*, 30) bezweifelt die genügende Reinheit des verwendeten Metalls. Durch Umwandlung von $TaCl_5$ in Ta_2O_5 folgt im Mittel aus 8 Verss. 181.52. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1129). [Referiert auch bei F. W. CLARKE (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 261).] Durch Überführung von $TaBr_5$ in Ta_2O_5 ergibt sich (Mittel von 8 Bestt.; Br = 79.92, O = 16) 181.80. H. CHAPIN u. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1504). Die Bestt. unter Benutzung von $TaBr_5$ befriedigten nicht. VAN HAAGEN.

b) *Wertigkeit.* — Siehe S. 209.

C. *Eigenschaften.* — Vgl. a. P. BREUIL (*Gén. civ.* **54**, 7, 25; *Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **57**, (1909) 27, 45).

a) *Eigenschaften von stark verunreinigtem Tantal.* — Schwarzes Pulver, das unter dem Polierstahl einen eisengrauen metallischen Strich annimmt. BERZELIUS. D. 10.08, nach dem Glühen in H 10.78. Leitet die Elektrizität nicht deutlich, BERZELIUS, gut. ROSE. — Oxydiert sich an der Luft weit unter Glühhitze unter Feuererscheinung zu Ta_2O_5, ROSE, BERZELIUS, und nahm dabei in 3 Verss. 17%, 15.24% und 15.33%, BERZELIUS, 12.81%, ROSE, an Gewicht zu (ber. für Ta_2O_5 21.98%). Somit enthielt das von ROSE dargestellte Ta 58.2% Metall (gef. beim Verbrennen in Cl 58.34%). — Entzündet sich in Cl, BERZELIUS, erst bei gelindem Erwärmen, ROSE, und brennt lebhaft, ebenso, wenn es bis zum Glühen im S-Dampf erhitzt wird. BERZELIUS. $KHSO_4$ oxydiert bei längerem Schmelzen zu Ta_2O_5. ROSE. Unl. in HCl, HNO_3, Königswasser, auch bei längerem Kochen. BERZELIUS; ROSE. Wl. in konz. H_2SO_4, BERZELIUS, unl. auch beim Kochen. ROSE. L. in HFl unter Entw. von Wasserstoff. BERZELIUS. Löst sich in HFl langsam und hinterläßt auch nach langem Erhitzen einen grauen Rückstand; beim Abdampfen und Glühen entweicht viel $TaFl_5$ unter Zurücklassen eines weißen Rückstandes von Ta_2O_5. — [Über Beurteilung der Reinheit von Ta s. bei Einw. von HFl (S. 284).]

b) *Physikalische Eigenschaften von möglichst reinem Tantal.* — Die unten von MOISSAN angeführten Eigenschaften beziehen sich entweder auf ein Karbid oder eine Legierung von Ta mit Tantalkarbid. VON BOLTON. [Ähnliche Eigenschaften wie die folgenden gibt A. SIEMENS (*Chem. N.* **100**, (1909) 223) an.] [S. a. unter Ta und C.]

Aussehen: Rein weißer König mit einem geringen Stich ins Graue. Glanz sehr lebhaft und scheinbar von unbegrenzter Haltbarkeit. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Das aus K_2TaFl_7 [(4) unter A, b)] erhaltene Pulver gibt beim Walzen ein metallisch glänzendes brüchiges Blech, das zusammengepreßte und elektrisch in der Leere geschm. einen platingrauen glänzenden König. VON BOLTON (*a. a. O.*, 48). Wird über 1700° in der Leere ziemlich

schnell kristallinisch. VON BOLTON (*a. a. O.*, 724). — Spezifisches Gewicht: D.[16] (bezogen auf die Luftleere) 14.491, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. D. bei Barren 16.64, bei gezogenem Draht von 0.05 mm Durchmesser 16.5. M. VON PIRANI bei VON BOLTON. Bei höchster Temp. in der Leere elektrisch geglühter Draht zieht sich zusammen (7.8% in 12 Stunden) und erreicht das spez. Gew. des Barrens. Er wird dabei kristallinisch und glitzernd und von sehr geringer Zerreißfestigkeit. VON BOLTON. D. 16.5. HINRICHSEN u. SAALBOHM (*Ber.* **39**, (1906) 2605). D. des aus K_2TaFl_7 reduzierten 96.8%ig. Ta 14.08. W. BORCHERT bei VON BOLTON. At.-Vol. 12.61, wodurch die Kurve stetiger als früher wird. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*a. a. O.*, 73). — Härte, Dehnbarkeit und Festigkeit: Härte zwischen 6 und 6.5. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Die Härte des bei Rotglut geschmiedeten etwas oxydhaltigen Ta kommt der des allerbesten und aufs sorgfältigste gehärteten Stahls gleich. (Die früher angegebene größere Härte besteht nicht.) VON BOLTON (*a. a. O.*, 504, 724). Härtend wirken Ausglühen in C, Zusätze von Si, B, Al, Sn und Ti und Spuren von H und Sauerstoff. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 171652 (1904); *C.-B.* **1906** II, 837). In späteren Patenten gibt die SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 200174 (1907); 200175 (1907); *C.-B.* **1908** II, 559) einen höheren Zusatz als den ursprünglichen von 1% als für die Härtung günstiger an. Si wird in Mengen von 1 bis 10%, am besten von 2 bis 3% verwendet. [Für Draht 2 bis 3%, für Maschinenteile und Werkzeuge 5 bis 10%. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*Engl. P.* 6651 (1908)).] O wird durch Zusammenschmelzen von reinem Ta mit oxydhaltigem Material eingeführt. Die Härte wächst mit der Menge des Härtungsmittels, ohne daß die Sprödigkeit in demselben Maße zunimmt. Bei Zusatz von 10% des Härtungsmittels wurde ein Material erhalten, das sich nicht mehr bearbeiten ließ, jedoch nur geringe Sprödigkeit besaß. SIEMENS & HALSKE A.-G. Vor der Härtung mit O wird die Oberfläche aufgerauht. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 229617 (1908); *C.-B.* **1911** I, 280). — Läßt sich in kleineren Partien aushämmern. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Läßt sich zu Blech von unter 1 mm Stärke auswalzen, VON BOLTON (*a. a. O.*, 49, 723), und auch nach dem Schmieden noch walzen, ohne zu springen. VON BOLTON (*a. a. O.*, 504). Es sind Drähte bis 0.03 mm Durchmesser ziehbar. VON BOLTON (*a. a. O.*, 49, 723). Geringe Beimengungen von H beeinträchtigen die Dehnbarkeit nicht. VON BOLTON (*a. a. O.*, 150). — Elastizitätsmodul nach VON PIRANI etwa wie Stahl (19000 kg/qmm bei 0.08 mm Drahtdurchmesser). Zerreißfestigkeit bei 0.05 mm Durchmesser 150 bis 160 kg/qmm, bei 1 mm 93 kg. Dehnung vor dem Zerreißen 1 bis 2%. VON BOLTON (*a. a. O.*, 49).

Optische Eigenschaften: Brechungsindex 2.05, Absorptionskoeffizient 2.31, Reflexionsvermögen 43.8% (gelbes Licht, $\lambda = 579$ μμ). H. VON WARTENBERG (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 105; *C.-B.* **1910** I, 1098). Strahlungskonstante $\alpha = 6.3$ (in einer normal brennenden 110 Volt-Lampe, sonst schwankend zwischen 7 und 6). W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1909) 374). [S. a. COBLENTZ (*J. Franklin Inst.* **170**, (1910) 169).] Das Funkenspektrum zwischen Elektroden aus Ta ist im sichtbaren Teile lichtarm und nicht charakteristisch. Die Linien sind durchweg fein, erscheinen aber ihrer Schwäche wegen undeutlich und sind deshalb nur schwer meßbar. [Zahlen im Original.] J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **118**, (1909) 1902). Das Bogenspektrum des Ta_2O_5 zwischen Kohlenelektroden ist lichtstärker und reicht weiter ins Rot. Intensivste Linien: $\lambda = 6516.33$, 6485.60, 6450.56, 6430.98, 6389.66, 6309.78, 6268.87, 6256.81 ($i = 10$); 6675.75, 6621.45, 6612.12, 6575.10, 6514.57, 6505.70, 6361.06, 6356.32, 6325.23 ($i = 9$). [Andere im Original.] J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **119**, (1910) 582). [S. a. die Messungen des Bogenspektrums im weniger brechbaren Bezirke bis $\lambda = 5780$ bei CH. RÜTTEN u. H. MORSCH (*Z. wiss. Phot.* **3**, (1905) 181) und die Zusammenstellung bei W. M. WATTS (*Index of Spectra*,

Appendix T., 1). Funkenentladung (mit Leidener Flaschen) zwischen Elektroden aus Ta unter Fll. (besonders W.) gibt ein schwaches kontinuierliches Spektrum. H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 166). Das Funkenspektrum in W. (Spektralbereich 2000 bis 4700) zeigt einen kontinuierlichen Grund von 2400 ab. Im Gegensatz zu allen andern untersuchten Metallen sind (von den bekannten Luftlinien abgesehen, die auch in allen andern Spektren fehlen) fast sämtliche Linien des Luftfunkens im Wasserfunken vertreten und haben sowohl ihre Intensität wie auch ihre Stärke wenig geändert. Umkehrungen, Selbstumkehrungen oder teilweise Umkehrungen sind nicht zu beobachten. H. FINGER (*Z. wiss. Phot.* **7**, (1909) 355; *Verh. d. physik. Ges.* **11**, (1909) 369). — Sendet negative Moserstrahlen aus, welche die Reduktion von AgBr rückgängig machen. N. PILTSCHIKOFF (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 69).

Thermische Eigenschaften: Linearer Ausdehnungskoeffizient (zwischen 0° und 50° an einem Stabe von 3 mm Durchmesser und 15 cm Länge gemessen) 0.0000079; NORMAL-EICHUNGSKOMMISSION bei VON BOLTON (*a. a. O.*, 48). — Spez. Wärme 0.0346, wenn man den Gehalt von 0.5% Fe im Ta berücksichtigt, sonst 0.03017 (Mittel aus gef. 0.0302, 0.0301, 0.0302), MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*a. a. O.*, 76); zwischen 16° und 100° [Mittel aus 3 gut übereinstimmenden Messungen] 0.0365, VON BOLTON (*a. a. O.*, 48); zwischen —185° und 20°: 0.0326. NORDMEYER u. BERNOUILLI (*Verh. d. physik. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907** II, 10). At.-Wärme ber. 6.32, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH; ber. 6.64. VON BOLTON. Die spez. Wärme muß von der Temp. recht beeinflußt werden. F. STREINTZ (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 274). — Schmp. 2250° bis 2300°, VON BOLTON; 2850° (Mittel aus 14 Bestt. mit einer Genauigkeit von ±40°), M. VON PIRANI u. A. R. MEYER (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 919; *Verh. d. physik. Ges.* **13**, (1911) 540); für Draht untere Grenze 2910°; der wahre Schmp. liegt wahrscheinlich nach der alten Temp.-Skala bei etwa 3000°, nach der Holborn-Valentiner'schen Skala bei 3100°, M. VON PIRANI (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, 301; *C.-B.* **1910** I, 2006); etwa 3075° absolut. FORSYTHE (*El. World* **59**, (1912) 833). — Eine Tantallampe hat bei der üblichen Belastung 2000°. VON PIRANI.

Magnetische Eigenschaften: Ist antimagnetisch. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*Das Tantalmetall, Charlottenburg* **1912**, 7). Paramagnetisch; die Suszeptibilität nimmt bei zunehmender Temp. numerisch ab. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] **37**, 657; *C.-B.* **1912** I, 1957). Atomare magnetische Suszeptibilität k (auf 1 g-At. in 1 l): $k \times 10^6 = +1.02$, Magnetisierungszahl κ: $\kappa \times 10^6 = 58.0$. ST. MEYER (*Wied. Ann.* **68**, 324; *C.-B.* **1899** II, 163).

Elektrische Eigenschaften: Widerstand des Fadens einer ungebrauchten Tantallampe von 0.048 mm Durchmesser 0.85 Ohm auf 1 cm. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **6**, (1909) 107). Spez. Leitfähigkeit (Hg = 1) 6.85. SIEMENS & HALSKE A.-G. Spez. Widerstand von Ta, das 100 bis 200 Stunden in der Leere bei 1900° ausgeglüht war, 0.146 ± 0.001 Ohm. Er ist bei der Temp. der Tantallampe (1750°) etwa sechsmal so groß wie bei Zimmer-Temp. Temperaturkoeffizient zwischen 0° und 100°: 0.33. VON PIRANI (*Z. Elektrochem.* **13**, 344; *C.-B.* **1907** II, 525). Der spez. Widerstand von im Mittel 0.165 steigt mit der Temp. und erreicht bei 1.5 Watt auf 1 Hefner-Kerze 0.855. Temp.-Koeffizient zwischen 0° und 100° 0.3%, zwischen 0° und 350° 0.26%. VON PIRANI bei VON BOLTON (*a. a. O.*, 48). Der kleine Temp.-Koeffizient entspricht dem niedrigen At.-Gew. STREINTZ. Graphisch korrigierter Widerstand W/w_{20} für die Tempp. —180° bis 2000° (bis 1600° mit dem Thermoelement, darüber mit der verseilten Lampe gemessen) nach M. VON PIRANI (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 335):

t°	—180	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
W/w_{20}	0.34	0.94	1.27	1.59	1.90	2.20	2.48	2.76	3.04	3.32	3.60
t°	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
W/w_{20}	3.86	4.12	4.38	4.64	4.88	5.11	5.32	5.46	5.64	5.92	6.34

Der elektrische Widerstand eines von Nb fast freien Drahtes von 0.5 m Länge beträgt $16.38\,(1 + 0.0025\,t + 0.0000004\,t^2)$ Mikroohm. Widerstand

und Haupttemperaturkoeffizient nehmen mit wachsender Verunreinigung des Ta mit Nb ab. A. PÉCHEUX (*Compt. rend.* **153**, (1911) 1140; *C.-B.* **1912** I, 403). Der elektrische Widerstand wächst durch transversale Magnetisierung wenig, weniger als bei Bi, Cd, Zn, Ag, Au, Cu, Sn, Pd, Pb, Pt. L. GRUMNACH u. F. WEIDERT (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 729; *Ber. d. physik. Ges.* **4**, (1906/7) 359; *C.-B.* **1907** I, 605). Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit $\times 10^{-10}$ in C. G. S. elektromagnetischen Einheiten bei der abs. Temp. 1600° 27, 1800° 33, 2000° 46, 2100° 56. A. G. WORTHING (*Phys. Rev.*, Febr. **1912**; *El. World* **59**, (1912) 861). — Thermo-EMK. Ta : Cu zwischen −400° und +400° etwa 4.1 Mikrovolt auf 1° [Kurve im Original], d. h. $^1/_{10}$ der des Cu : Konstantan-Paares. Der von PEARSON (*Electr.* **63**. (1909) 594) angegebene zehnte Teil des Wertes beruht wohl auf einem Irrtum. Die Stromesrichtung ist dieselbe wie bei Cu : Konstantan. COBLENTZ. Ein Thermoelement W : Ta ist bei hohen Tempp. etwa viermal so empfindlich wie ein Pt : Pt + Rh-Element. Koeffizienten des Thomsoneffekts in Mikrovolt auf 1° bei der abs. Temp. 1600° —5, 1800° —6, 2000° —8, 2100° —9. WORTHING. Thermo-EMK. Ta : Pt zwischen 0° und 400° $\frac{dE}{dT} = 2.20 + 0.0246\,t$ Mikrovolt [Ta fast frei von Nb]. Sie wird durch Ausglühen des Ta-Drahts erhöht und nimmt mit wachsender Verunreinigung des Ta durch Nb ab. Fast reines Ta steht thermoelektrisch zwischen Pd und 10% Rh enthaltendem Platinrhodium, stärker mit Nb verunreinigtes zwischen Pt und Pd. PÉCHEUX. — Steht in der Spannungsreihe in verd. HNO_3 zwischen Ag und Pt, näher an Silber. VON PIRANI bei VON BOLTON. Potentialdifferenz Ta : n. KCl (bezogen auf die HgCl-Elektrode) [Näheres darüber im Original], bestimmt nach der Kompensationsmethode —0.04. Potentialdifferenz Ta : Ta_2O_5 nach zwei Methoden 0.00 Volt. G. VON HEVESY (*Phil. Mag.* [6] **23**, (1912) 643). — Vermag [in hohem Maße, G. VON HEVESY u. R. E. SLADE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 1001)] passiven Zustand anzunehmen. Ein Stückchen Ta zeigt gegen n. KCl-Lsg. den Potentialsprung —0.5 Volt. W. MUTHMANN u. F. FRAUNBERGER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1904**, 201; *C.-B.* **1904** II, 974). Zeigt im passivsten Zustand gegen $TaFl_5$ (0.006 Mol.) in äußerst schwach saurer Lsg. in ber. Mengen $H(Fl)\varepsilon_H = +2.12$ Volt, d. h. ein um 1 Volt edleres Potential als Ag. Das Normalpotential des aktiven Ta (gef. $\varepsilon_H = +0.165$ Volt) ist in allernächster Nähe des Cu-Potentials zu suchen. VON HEVESY u. SLADE. Die Anode bedeckt sich bei Stromschluß in H_2SO_4 sofort mit einer isolierenden Oxydschicht, die selbst 200 Volt aushält, sodaß Ta zum Gleichrichten von Wechselstrom dienen kann. VON BOLTON (*a. a. O.*, 49, 724). Die Oxydschicht, die das Auftreten eines dauernden Stroms von nennenswerter Stärke verhindert, tritt in den meisten Elektrolyten auf. Nur in ganz konz. KOH bei höheren Tempp. wird ein dauernder Strom möglich. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich nicht durch chemische Auflösung des zunächst an der Anode gebildeten Ta_2O_5, sondern durch in verschiedenen Elektrolyten mit wechselnder Geschwindigkeit erfolgende Abbröckelung und Wiederergänzung dieser Oxydschicht zu erklären. [Zahlenangaben und Einzelheiten im Original.] H. KUESSNER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 772). Die Ventilwirkung ist der des Al ähnlich. Die höchsten Spannungsabdrosselungen (bis annähernd 1000 Volt) lassen sich in Alkalikarbonat-Lsgg. erreichen. Die Ventilwirkung sinkt in allen Elektrolyten stark mit zunnehmender Konzentration. Der schädliche Einfluß der Erwärmung der Zelle ist bei Ta wesentlich geringer als bei Al, der schädliche Einfluß von Stromunterbrechungen wesentlich größer, die Beziehung zwischen Dicke der Gashaut und ausgehaltener Spannung bei Annahme gleicher Dielektrizitätskonstante eine andere. Durchschlag gegen Hg wie bei Al. Das Spannungsgefälle in der Gashaut bei unwirksamer Stromrichtung (Ta: Kathode) stimmt mit den Werten für das Spannungsgefälle bei Funkenentladung und sehr kleinen Elektrodenabständen nicht gut überein. G. SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] **23**, (1907)

246). Die bei der anodischen Behandlung von Ta in HFl entstehende Oxydhaut bricht erst beim Anlegen von 220 Volt durch. VON HEVESY u. SLADE. — Die elektrische Zerstäubung in der Leere ist äußerst gering, VON BOLTON (*a. a. O.*, 49); in W. gering unter sehr langsamer Trübung des Wassers. FINGER. Der Gewichtsverlust von Ta-Elektroden im oszillatorischen Entladungsfunken in O und N gehorcht dem Faraday'schen Gesetz. H. RAUSCH VON TRAUBENBERG (*Physikal. Z.* **13**, 415; *C.-B.* **1912** II, 314).

c) *Chemisches Verhalten von möglichst reinem Tantal.* — Für das Prod. von MOISSAN gilt die Bemerkung unter b) [S. 279)]. — Die Rkk. sind denen des Nb ähnlich. Letzteres ist ein stärkeres Reduktionsmittel. MOISSAN.

1. *Gegen Wasserstoff, Argon und Helium.* — Ta nimmt beim Erhitzen und bei Verwendung als Kathode H auf. [Näheres unter Tantalhydrid.] Der absorbierte H läßt sich durch Erwärmen in der Leere zum größten Teil austreiben. WEINBERG bei VON BOLTON (*a. a. O.*, 50). — Die Löslichkeit von Ta für He und Ar ist, wenn überhaupt vorhanden, gering, für He etwas größer als für Argon. J. SIEVERTS u. E. BERGER (*Ber.* **45**, 2576; *C.-B.* **1912** II, 1425).

2. *Gegen Sauerstoff und Wasser.* — Verglimmt weit unter Glühhitze, BERZELIUS; als dünner Draht in Luft und O mit reinem Lichte ohne Flamme. VON BOLTON (*a. a. O.*, 50 u. 723). Fängt im trocknen O-Strome bei 600° an zu brennen, MOISSAN, fast momentan in fein gepulvertem Zustande bei schnellem Erhitzen auf Rotglut unter intensivem Aufglühen und B. von Ta_2O_5. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*a. a. O.*, 82, 84). Klumpen von Metall, Blech und dickem Draht können an der Luft auf helle Rotglut erhitzt werden, ohne nach Art des Mg zu verbrennen. Sie laufen bei etwa 400° zuerst gelb, bei beginnender Rotglut blau an und bedecken sich schließlich mit einer weißen Schicht von Ta_2O_5, wobei die Verbrennung ins Innere nur langsam vorschreitet. Tantaldraht, der in einem evakuierten Behälter elektrisch in Weißglut erhalten wird, verbindet sich mit O nicht, wenn dessen Druck unter 20 mm beträgt. Dadurch ist es möglich [vgl. Darst. (4) (S. 278)], Ta durch Hindurchschicken eines elektrischen Stromes bei höherer Temp. und kontinuierlich wirkender Luftpumpe aus seinen O-Verbb. zu isolieren. Glühendes Ta-Pulver zers. W. sehr stark, wobei sich der H entzündet und in langen Flammen emporschlägt. VON BOLTON (*a. a. O.*, 50 u. 723).

3. *Gegen Stickstoff und seine Verbindungen.* — [S. a. unter Ta und N.] — N reagiert bei Rotglut unter B. eines sammetschwarzen pulverförmigen Körpers, MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH, bei 1200° sehr wenig. MOISSAN. Ein in N glühender, anfangs glänzender Tantaldraht wird mattgrau und sehr brüchig unter Absorption von Stickstoff. VON BOLTON. — Das Pulver zers. bei Rotglut gasförmiges NH_3 und nimmt dabei eine dunklere Farbe an ohne Gewichtsveränderung. — Bei etwa 500° wirken N_2O_3 und N_2O_5 unter lebhaftem Glühen ein. MOISSAN.

4. *Gegen Schwefel, Selen und ihre Verbindungen.* — [S. a. unter Ta und S bzw. Se.] — S wirkt bis 700° nicht merklich, vereinigt sich beim Erhitzen, VON BOLTON, in Dampfform, BERZELIUS, mit Ta. MOISSAN. Vereinigt sich mit Se wie mit Schwefel. VON BOLTON. — H_2S wirkt bei 600° nicht ein; SO_2 wird ungefähr bei 500° unter Glühen reduziert, wobei S in beträchtlicher Menge und ein Tantaloxyd entsteht. MOISSAN.

5. *Gegen Halogene.* — Fl verbindet sich mit fein pulverisiertem und schwach erhitztem Ta unter Feuererscheinung. [S. a. unter Ta und Fl.] — In Cl

verbrennt Ta beim Erwärmen lebhaft. BERZELIUS. Cl greift langsam bei 150°, stärker bei 200° an. Bei 250° erfolgt Vereinigung unter Erglühen. [S. a. bei $TaCl_5$ (S. 302).] MOISSAN. — Br greift selbst bei beträchtlicher Hitze nicht an, macht aber schließlich das Ta matt, während $TaBr_5$ in hellgelben länglichen Blättern sublimiert, VAN HAAGEN (*Thesis*, 19); bildet erst bei dunkler Rotglut ein gelbes Sublimat. Bei der Erweichungs-Temp. des Glases ist die Einw. vollständig, wobei viel Wärme frei wird. — Joddämpfe wirken nicht ein. — Ta-Pulver wird bei schwachem Erhitzen mit J_2O_5 glühend, wobei sich reichlich J-Dämpfe entwickeln. MOISSAN.

6. *Gegen Phosphor, Bor, Kohlenstoff und ihre Verbindungen.* — P-Dämpfe wirken bei der Erweichungs-Temp. des Glases nicht ein. P_2O_5 wird oberhalb der Rotglut mit Leichtigkeit reduziert, wobei reichlich Dämpfe von P entstehen. MOISSAN. — Spuren von B und von C härten, ohne die Duktilität zu schädigen. Mehr C macht spröde. [Näheres und Literatur auf S. 280 und unter Ta und C.]

7. *Gegen Säuren.* — HFl löst, BERZELIUS, langsam in der Wärme (unter Zurücklassung eines grauen Körpers [?]). H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 70); greift Ta nur träge an und erzeugt auf ihm sehr schöne Ätzfiguren, die schon mit bloßem Auge die größere oder geringere Reinheit beurteilen lassen. U. Mk. sind auch Einschlüsse von Oxyd und anderen Verunreinigungen wahrzunehmen. Taucht man Ta-Draht in HFl und verbindet mit Pt, so löst es sich unter lebhafter Entw. von H und wird unter Aufnahme von H brüchig. VON BOLTON (*a. a. O.*, 49 u. 51). In HFl geht Ta anodisch glatt in Lsg. Seine freiwillige Auflösung unter Entw. von H bleibt dabei bestehen. H. KUESSNER (*Z. Elektrochem.* **16**, (1910) 772). Das anodische Lösen scheitert am Passivwerden des Ta. Die schützende Oxydhaut bricht [s. a. S. 282] erst bei 220 Volt durch. G. VON HEVESY u. R. E. SLADE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 1001). Ein Gemisch von HNO_3 und HFl löst beim Erwärmen schnell unter Entw. roter Dämpfe. ROSE; MOISSAN. — Gasförmiger HCl greift an unter B. eines weißen Sublimats, dessen Farbe bei steigender Temp. dunkler wird, und unter Entw. von Wasserstoff. MOISSAN. Sd. HCl, HNO_3, Königswasser, H_2SO_4 und Gemische wirken auf kompaktes Ta nicht. VON BOLTON (*a. a. O.*, 51). Sd. konz. H_2SO_4 greift langsam an und wird braun. Ein Gemisch von HNO_3 und HFl löst sehr leicht. MOISSAN.

8. *Gegen Alkalimetalle und -verbindungen.* — Geschm. K und Na verbinden sich nicht mit Ta das nur 0.6% C enthält. Schm. KOH greift an unter Entw. von H und B. eines Tantalats. MOISSAN. Schm. KOH bewirkt Zerfall zu kristallähnlichen Klumpen. Wss. KOH wirkt auch beim Sieden nicht ein. VON PIRANI bei VON BOLTON (*a. a. O.*, 51). Ta löst sich anodisch in starker KOH-Lsg., BERNOULLI (*Ber.* **39**, (1906) 2606); erst bei verhältnismäßig hohen Spannungen, dann aber plötzlich unter heftiger Funkenbildung. HINRICHSEN u. SAHLBOOM (*Ber.* **39**, (1906) 2600). — Schm. KNO_3 reagiert langsamer als auf Nb unter Entw. von Stickoxyden. Erhitzte $KClO_3$-Lsg. wirkt im Gegensatz zu Nb auch bei der Zersetzungs-Temp. nicht ein. MOISSAN.

9. *Gegen Titan und Silicium.* — Geringere Beimengungen von Ti und Si machen das Ta härter, ohne seiner Duktilität zu schädigen. [Vgl. S. 280.]

10. *Gegen Wolfram, Molybdän und Manganverbindungen.* — W und Mo legieren sich mit Ta in jedem Verhältnis. VON BOLTON. — MnO_2 wird unter Erglühen reduziert. MOISSAN.

11. *Gegen Arsen, Antimon, Tellur und Verbindungen.* — As- und Sb-Dämpfe wirken auch bei der Erweichungs-Temp. des Glases nicht ein. As_2O_5 wird oberhalb Rotglut reduziert. — Te reagiert bei 700° nicht, MOISSAN; bildet einen grauschwarzen Körper, der allmählich unter Entw. von H_2Te zerfällt. VON BOLTON.

12. *Gegen Zink, Blei, Eisen und Verbindungen.* — Zn bildet beim Schmelzen (mit einer Tantalschmelze, die nur 0.6% C enthält) keine Verb. — PbO und PbO_2 werden beim schwachen Erhitzen mit Ta-Pulver glühend unter B. einer schwammigen M., die kleine Klumpen von geschm. Pb enthält. — Verbindet sich im elektrischen Ofen mit einem geringen Teil Fe; der metallische Bodensatz ist nicht homogen. MOISSAN. Gibt beim Zusammenschmelzen mit 5 bis 10% Fe einen duktilen harten König. VON BOLTON.

13. *Gegen Silber, Quecksilber und Verbindungen.* — Ag legiert sich nicht. Gießt man schm. Ta auf einen Ag-Klumpen, so sinkt es in ihn ein, ohne eine Spur Ag aufzunehmen. — Hg gibt bei keiner Temp. ein Amalgam. VON BOLTON. HgCl und $HgCl_2$ werden beim Erhitzen sofort zers. MOISSAN.

14. *Gegen organische Mittel.* — Tinte greift in Wochen nicht an. KGL. MATERIALPRÜF.-AMT (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1345).

D. *Allgemeine Reaktionen der Tantalverbindungen, Nachweis, Bestimmung und Trennung.* — S. a. unter Ta_2O_5 und bei Nb [S. 213]. — a) *Allgemeine Reaktionen und Nachweis.* — Phosphorsalz löst Tantalsäure sehr leicht und reichlich zu einem auch beim Abkühlen klar bleibenden farblosen Glase. BERZELIUS. Nach äußerst starkem Zusatz von Ta_2O_5 und sehr anhaltendem Blasen nimmt die Schmelze eine hellgelbe Farbe an, die beim Erkalten verschwindet. Zusatz von $FeSO_4$ macht die Perle in der inneren Flamme nicht blutrot. H. ROSE. [Vgl. Ti.] — Mit schm. Borax [auch schm. Borsäure, ECKEBERG] bildet Ta_2O_5 ein farbloses Glas, das [erst bei größerem Gehalt, ROSE] unklar geflackert werden kann, bei Überschuß von Ta_2O_5 nach dem Abkühlen schmelzweiß wird. BERZELIUS. Die Boraxperle bleibt in der Oxydations- und Reduktionsflamme farblos, in letzterer auch auf Zusatz von Sn oder Zinkoxyd. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 101).

Mikrochemischer Nachweis durch die Zinkstaubreduktion oder die Form des Natriumtantalats (scharf ausgebildete hexagonale Tafeln) analog wie der des Nb [S. 213]. HAUSHOFER. Setzt man zu Tantalat-Lsg. HFl und neutralisiert mit K_2CO_3, so erhält man u. Mk. Nadeln (beste qualitative Erkennungs- und Unterscheidungsmethode von Nb). WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 100). — Kocht man eine Lsg. von Niobsäure, die Spuren von Ta enthält, in HFl und etwas KFl, verd. mit W. und kocht wieder, so scheidet sich $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ ab, während Nb als K_2NbOFl_5 in Lsg. bleibt. MARIGNAC; W. E. VON JOHN (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2041). — Eine mit viel überschüssiger H_3PO_4 oder $H_2C_2O_4$ versetzte Lsg. eines Tantalats gibt bei wenige Minuten dauerndem Reduzieren mit Zinkstaub (im Gegensatz zum Nb [S. 213]) keine Färbung. GILES (*Chem. N.* **96**, 1; *C.-B.* **1906** II, 1056). — H_2O_2 färbt nicht. WELLER (*Ber.* **15**, 2592; *J. B.* **1882**, 1262).

Rkk. von frisch gefällter Tantalsäure in HCl-Lsg.: Zn und HCl geben keine gefärbte Lsg.; diese reduzierte Lsg. wird durch $K_4Fe(CN)_6$,$K_3Fe(CN)_6$, KSCN und Ammoniummolybdat farblos gefällt. $K_4Fe(CN)_6$ erzeugt in saurer Lsg. in der Kälte allmählich einen rotbraunen Nd., in schwacher Wärme und bei Zusatz von SO_2 schneller. Die übrigen Rkk. wie bei den Niobaten [S. 214].

WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 100); M. LANDECKER (*Unters. über die quant. Best. der Erdsäuren, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1909**, 47).

Gegen Lsgg. der Alkalitantale verhält sich HNO_3 ähnlich wie HCl, H. ROSE (*Pogg.* **112**, (1861) 480; **113**, (1861) 292), löst aber weniger. WEISS u. LANDECKER. — H_2S verhält sich wie CO_2, ROSE; fällt den wss. Auszug der Na_2CO_3-$NaNO_3$-Schmelze nicht (die Lsg. wird durch Polysulfid gelb), fällt aus schwefelsaurer Lsg. Tantalsäure im Gemenge mit Schwefel. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 79, 89). — SO_2 fällt Tantalsäure. ROSE. Wss. SO_2 fällt die stark schwefelsaure Lsg. quantitativ. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 72). [Näheres s. S. 204.] Bei Ggw. von Ti geht dieses vollständig mit in den Nd.; H_3PO_4 verzögert die Fällung und reichert den Nd. an Ti an. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 89). — H_2SO_4 fällt auch aus verd. Alkalitantalat-Lsgg. Tantalschwefelsäure, die in sehr viel HCl beim Erhitzen nicht ganz unlöslich ist. War die Fällung mit H_2SO_4 keine vollständige, so wird die noch gelöste Tantalsäure durch NH_3 abgeschieden. ROSE. Verd. H_2SO_4 trübt in der Kälte etwas, gibt bei längerem Stehen einen stärkeren Nd., beim Kochen einen fast quantitativen. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 99). — HFl fällt nicht. [Im übrigen siehe oben.] — HCl gibt in verd. Tantal-Lsgg. auch beim Erwärmen keinen Nd., in konz. opalisierende Trübung; aus der Lsg. fällt H_2SO_4 die Tantalsäure nicht quantitativ. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 99). Wird überschüssige HCl zu verd. Alkalitantalat-Lsg. gesetzt, so löst sich die Tantalsäure zur opalisierenden Fl., aus der sie durch verd. H_2SO_4, besonders beim Kochen, wenn auch nicht vollständig, gefällt wird. Konz. Lsgg. der Alkalitantalate werden durch HCl in der Kälte gefällt, bei nicht überschüssiger HCl fast vollständig; verdünntere Lsgg. werden bei längerem Kochen gefällt. ROSE. — $HClO_4$ verhält sich wie gegen Niobate [S. 214]. — H_3PO_2, H_3PO_3 und H_3PO_4 ebenfalls. WEISS u. LANDECKER. H_3PO_4 erzeugt auch in verd. Lsg. einen dicken Nd. ROSE. — CO_2 fällt unl. Verbb., ROSE; quantitativ. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 92). [Vgl. a. S. 214.] — HCN fällt nicht, sehr konz. gibt schwaches Opalisieren. KCN verhält sich ähnlich. ROSE. — Essigsäure und Bernsteinsäure fällen, Oxalsäure und KHC_2O_4 gewöhnlich erst nach einiger Zeit. Durch Kochen mit überschüssiger Oxalsäure wird dieser Nd. fast völlig gelöst. Wein-, Trauben- oder Citronensäure fällen, auch wenn das Gemisch mit NH_3 übersättigt wird, nicht. ROSE. Essig-, Oxal- und Weinsäure verhalten sich wie gegen Niobate [S. 215]. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 200). — Tannin, Gallussäure oder Galläpfeltinktur [vgl. a. unten] fällen die Alkalitantalat-Lsgg. nicht. Wird aber dann HCl oder H_2SO_4 zugesetzt, so entsteht ein charakteristischer lichtgelber Nd., sowohl wenn durch überschüssige HCl die Tantalsäure völlig aufgelöst war, als auch wenn H_2SO_4 oder HCl einen dicken weißen Nd. erzeugten, der dann durch Zusatz von Galläpfeltinktur die lichtgelbe Farbe annimmt. Ist die Tantalsäure durch Oxalsäure gefällt worden, so wird der Nd. erst später durch Galläpfeltinktur gelb. In den mit Wein-, Trauben- oder Citronensäure versetzten Lsgg. erzeugt Galläpfeltinktur keinen Nd. Auch die in Alkalitantalaten erzeugte Fällung bleibt nach Zusatz von Weinsäure und Galläpfeltinktur weiß und wird erst nach mehreren Tagen gelb. So verhält sich auch feuchte Tantalsäure, die mit Weinsäure (die nicht lösend wirkt) gekocht und dann mit Galläpfeltinktur versetzt ist. Die Tantalgerbsäure ist in sehr viel Galläpfeltinktur nicht ganz unlöslich. ROSE. — Wss. As_2O_3 und As_2O_5 geben nur Opalisieren; selbst bei langem Stehen oder Kochen der konz. oder verd. Lsgg. keinen Nd. ROSE. — H_2SiFl_6 verhält sich wie gegen Niobate [S. 215]. WEISS u. LANDECKER. — Fast alle l. Metallsalze geben mit Alkalitantalat-Lsgg. unl. Ndd. Selbst

neutrale Alkalisalz-Lsgg. (wie KNO_3, K_2SO_4, KCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, NaCl) erzeugen, besonders in Natriumtantalat-Lsg., nach einiger Zeit Ndd. von Alkalitantalaten, in denen das Verhältnis des O der Base zu dem der Säure = 1 : 5 ist. — $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4Cl fällen saures Ammoniumtantalat, aus der Lsg. des Kaliumtantalats gleichzeitig saures Kaliumtantalat. Ggw. von freiem KOH verzögert die Fällung; Ggw. von hinreichenden Mengen K_2CO_3 oder Na_2CO_3 verhindert sie bei gewöhnlicher Temp., während sie bei langem Kochen erscheint. Der durch NH_4Cl erzeugte Nd. ist l. in Alkalikarbonat-Lsg., erscheint aber bei längerem Stehen wieder, wenn hinreichend NH_4Cl zugegen ist, und wird dann quantitativ. ROSE. NH_4NO_3 und NH_4Cl fällen beim Kochen Tantalsäure zum Teil, Ammoniumacetat in genügender Menge vollständig. Diese Fällungen unterbleiben bei Ggw. von H_2O_2, Weinsäure und Oxalweinsäure. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 100). $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$ geben in wss. Alkalitantalat-Lsg. keinen Nd. Nach dem Ansäuern der Lsg. erzeugt $K_4Fe(CN)_6$ eine charakteristische gelbe Fällung, die in verd. Säuren kaum l. ist. Wird die Lsg. durch Weinsäure auch nur schwach sauer gemacht, so erfolgt durch $K_4Fe(CN)_6$ kein Nd.; nach längerer Zeit scheidet sich Weinstein ab, und in der überstehenden Fl. bildet sich durch Luftzutritt Berlinerblau. $K_3Fe(CN)_6$ fällt aus angesäuerten Alkalitantalat-Lsgg. einen dicken weißlichgelben Nd., bei Ggw. von Weinsäure keinen. ROSE.

Eine Lsg. von Kaliumtantalfluorid (1 g K_2TaFl_7 in 150 ccm W.) wird weder durch Zn und HCl noch durch H_2O_2 gefärbt. M. E. PENNINGTON (*Derivatives of Columbium and Tantalum, Thesis, Univ. Pennsylvania* **1895**, 20; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 52); ROY D. HALL (*Observations on the Metallic Acids, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1904**, 22; *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1247). NaOH gibt einen schwachen beständigen Nd., unl. im Überschuß; beim Stehen bilden sich Kristalle. HALL. H_2SO_2 gibt keine Färbung [Unterschied von Ti], beim Stehen wird $Ta(OH)_5$ niedergeschlagen. PENNINGTON. Na_2SO_3 fällt außerordentlich langsam. HALL. $NaHSO_3$ [$Na_2S_2O_3$, *Dissert.*] liefert einen weißen Nd., PENNINGTON; H_2SO_4 nach einigem Stehen einen starken Nd., k. gesättigte K_2SO_4-Lsg. einen sehr starken Nd., der sich beim Erwärmen löst, $Na_2S_2O_3$ einen schwachen. HALL. KJ erzeugt einen weißen körnigen Nd. PENNINGTON. KJO_3 und Na_2HPO_4 schlagen nichts nieder. HALL. Na_2HPO_4 gibt beim Stehen einen weißen Nd.; $Na_4P_2O_7$ und $NaPO_3$ bewirken Trübungen. PENNINGTON. $(NH_4)_2CO_3$ liefert einen starken Nd., Na_2CO_3 einen Nd. nach langem Stehen. KCN fällt [weiß, PENNINGTON] vollständig, KSCN erzeugt einen schwachen Nd. HALL. Der weiße Nd. mit KSCN ist l. in der Kälte, fällt beim Kochen. KSCN gibt [Unterschied von Nb] in Ggw. von Zn und HCl keine Färbung. PENNINGTON. $BaCO_3$ (in Emulsion) gibt in der Kälte schwache Rk., völlige Fällung beim Kochen, $BaCl_2$ nach einigem Stehen einen starken Nd., ebenso $Pb(C_2H_3O_2)_2$. K_2CrO_4 fällt vollständig, HALL; $K_2Cr_2O_7$ beim Stehen. PENNINGTON. $K_4Fe(CN)_6$ bewirkt langsam (beim Kochen, PENNINGTON) einen gelben Nd., $K_3Fe(CN)_6$ keinen. HALL. $AgNO_3$ fällt beim Stehen weiß. $HgNO_3$ gibt einen gelblichgrünen Nd. PENNINGTON. — A. fällt nicht. Äpfelsäure gibt erst nach Zusatz von NH_3 beim Kochen einen Nd., Weinsäure ebenso langsam. $NaC_2H_3O_2$ fällt reichlich, nahezu vollständig beim Kochen; die Ammoniumsalze der Ameisen-, Fumar- und Maleinsäure vollständig beim Kochen. Natriumbenzoat gibt einen schwachen Nd., Ammoniumcitrat keinen, erst langsam nach Zusatz von NH_3 beim Kochen. Galläpfel-Lsg. färbt blaßgelb, auf Zusatz von NH_3 braun. HALL. Tannin gibt schwefelgelbe Färbung, die

beim Stehen in ziegelrote übergeht. PENNINGTON (*Thesis*, 29). Der Nd., den alkoh. Gallusgerbsäure-Lsg. in der mit einem Tropfen HCl versetzten Lsg. erzeugt, ist schwefelgelb. HALL. Formoxim oder sein Polymeres (Gemisch der Lsgg. ber. Mengen Formaldehyd, Na_2CO_3 und $NH_2OH.HCl$) [alkal. Formoxim-Lsg., GEISON (*Dissert.*, München **1902**)] gibt eine unvollständige Fällung. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 211); GEISON. — Bei der Elektrolyse einer wss. Lsg. in einer Platinschale (2 Amp., 6 Stdn.) entsteht in der Fl. etwas $Ta(OH)_5$; mit diesem mischt sich auf der Schale ein sehr geringer irisierender Niederschlag. PENNINGTON (*a. a. O.*, 23, bzw. 55).

Phenole und Alkaloide in der Lsg. in konz. H_2SO_4 [kleine Mengen in 8 bis 10 Tropfen] erhalten auf Zusatz von festem K_2TaFl_7 keine Färbung, die charakteristisch zum Unterschiede von Nb wäre. Morphin wird hellgelb. Nicht gefärbt werden Codein, Resorcin, α- und β-Naphtol, Pyrogallol, Salicylsäure, Cinchonidin, Apomorphin, Narcein, Berberin, Narcotin, Strychnin, Chinidin und Atropin. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1387; *Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 196). Morphin wird gelb, Codein blaßgrün, Brucin teerosenfarben, Phenol rosa, dann grün, mit W. wieder rosa, α-Naphtol grün wie Scheeles Grün, β-Naphtol grünlich, Thymol gelb, grün, dann olivfarben, Hydrochinon grünlich, dann gelb, Brenzcatechin grünlich, Pyrogallol grünlich, Salicylsäure am folgenden Tage schwarz, m-Oxybenzoesäure sehr hellgelb, p-Oxybenzoesäure am folgenden Tag johannisbeerfarben, Gallussäure wird nicht gefärbt, Resorcin wird schmutziggrün, amethyst, rosa (keine Färbung durch Nb, Ti, SnO_2, As, Sb, V und Bi). LÉVY (*Compt. rend.* **103**, 1073, 1195; *J. B.* **1886**, 1889). Das Material von LÉVY war unrein. HALL u. SMITH.

b) *Bestimmung und Trennung.* — Ta wird in seinen Verbb. hauptsächlich gewichtsanalytisch als Ta_2O_5 bestimmt. Außer den oben erwähnten Methoden zur quantitativen Abscheidung der Tantalsäure s. bei Nb [S. 217] und S. 197 bis S. 207. Über die Abscheidung des K_2TaFl_7 zwecks Best. als Ta_2O_5 vgl. TIGHE (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 681; *C.-B.* **1906** II, 821). Die Unlöslichkeit des Ta in k. wss. KHC_2O_4 scheint eine analytisch wichtige Eigenschaft zu sein. GILES (*Chem. N.* **96**, 1; *C.-B.* **1907** II, 1056). S. a. SIMPSON (*Chem. N.* **99**, 243; *C.-B.* **1909** II, 150), sowie die bei Nb [S. 217] angeführte Literatur.

Über Trennungsmethoden s. bei Nb [S. 217]. Vgl. a. BEDFORD (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1220).

E. *Verwendung.* — Vgl. a. P. BREUIL (*Gén. civ.* **54**, 7, 25; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **57**, (1909) 27, 45). — Zur Gewinnung homogener Körper aus Tantalmetall (für Zwecke der Glühlampenfabrikation) und für Tantalglühkörper. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 48, 723); SIEMENS & HALSKE A.-G. (*Das Tantalmetall, Charlottenburg* **1912**, 9 [I]; *D. R.-P.* 152848 (1903); *C.-B.* **1904** II, 626; *D. R.-P.* 152870 (1903); *C.-B.* **1904** II, 802; *D. R.-P.* 153826 (1903); *C.-B.* **1904** II, 803; *D. R.-P.* 154998 (1902); *C.-B.* **1904** II, 1267; *D. R.-P.* 156714 (1903); *C.-B.* **1905** I, 480; *D. R.-P.* 161081 (1903); *C.-B.* **1905** II, 185; *D. R.-P.* 163414 (1903); *C.-B.* **1905** II, 1704; *D. R.-P.* 181050 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1471; *D. R.-P.* 188466 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1877; *D. R.-P.* 194349 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1009; *D. R.-P.* 197382 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1591; *D. R.-P.* 211165 (1908); *C.-B.* **1909** II, 241); DEUTSCHE GLASGLÜHLICHT-AKT.-GES. (*D. R.-P.* 182683 (1905); *C.-B.* **1907** I, 1712; *D. R.-P.* 194653 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1010); KUŽEL (*D. R.-P.* 194348 (1905); 194707 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1007, 1008; *D. R.-P.* 200466 (1906); *C.-B.* **1908** II, 555); LUX (*D. R.-P.* 194371 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1009); PLANCHON (*D. R.-P.* 194893 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1010); WOLFRAM-LAMPEN A.-G. (*D. R.-P.* 200300 (1905); *C.-B.* **1908** II, 361). Für Werkzeuge (Ziehkaliber, Bohrer, Lager usw.) wegen seiner großen Härte und Duktilität. SIEMENS & HALSKE. Für zahnärztliche und chirurgische Instrumente, die nicht rosten, wiederholt neu angeschliffen, in Säuren ausgekocht und in der Flamme bei mäßiger Rotglut sterilisiert werden können. SIEMENS & HALSKE (I, 15); M. VON PIRANI (*84. Vers. d. Naturf.*; *Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 2107). — Der allgemeinen Verwendung in der Chemie als Platinersatz ist die Empfindlichkeit gegen O bei höherer Temp. [s. S. 283 u. 290] und gegen HFl [S. 284] hinderlich. O. BRUNCK (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1233). — Zur Herst. von Gefäßen, die große Wiederstandsfähigkeit gegen Säuren, sogar gegen Königswasser

besitzen, preßt man Tantalwasserstoff in die betreffenden Formen und erhitzt in der Leere auf Weißglut. DE HAËN (*D. R.-P.* 197074 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1588); SIEMENS & HALSKE (I, 26). — Für elektrolytische Zwecke, namentlich als Kathode bei der Analyse, da es billiger, fester und starrer als Pt ist und mit Königswasser behandelt werden kann, auch sich mit Zn und mit Cd nicht legiert (Anoden werden besser mit Pt überzogen oder plattiert); als Elektrode bei andern elektrochemischen Arbeiten, z. B. in Bleich-Elektrolyseuren. BRUNCK. Für Gebrauchsgegenstände; wie Normalgewichte, statt des Platiniridiums, COMITÉ INTERN. DES POIDS ET MES. (*Procès-verbaux* 2, (1911) 6; *Rev. Mét.* 9, (1912) *Extr.*, 37); SIEMENS & HALSKE (I, 27); Schreibfedern, L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 65), SIEMENS & HALSKE (I, 24); Uhrfedern, Spitzen von Pinzetten, Grammophonstifte. SIEMENS & HALSKE (I, 25); VON PIRANI. — Zum Umwandeln von Wechselstrom in Gleichstrom, z. B. bei Ladung von Akkumulatoren, wegen der großen Passivität. VON BOLTON. — Als Antikathode; wegen der geringen elektrischen Zerstäubung vorteilhafter als Platin. VON BOLTON.

TANTAL UND WASSERSTOFF.

Tantalhydrid. — [Vgl. a. Niobhydride (S. 217).] — 1. Wird Tantalblech einige Stunden lang in verd. H_2SO_4 bei lebhafter Entw. von H als Kathode benutzt, so nimmt es bis zu 0.3% H auf und zerfällt allmählich. Ta-Pulver, das auf dem Boden einer Platinschale in verd. Säure als Kathode dient, wird mit H so innig legiert, daß H auch beim Schmelzen nur teilweise entfernt wird, wobei ein harter, spröder, flacher König zurückbleibt. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 50). — 2. Ta nimmt bei Rotglut 0.3% H (das 550fache seines Vol.) unter Okklusion, bei Gelbglut weitere 0.1% (das 740fache Vol.) unter chemischer Bindung auf. Bei der chemischen Bindung des H wird Ta spröde, kristallinisch; der elektrische Widerstand steigt auf das 2.5-fache. Bei Rotglut in der Luftleere bleibt 0.1% H zurück; es entweicht erst, wenn das Ta zum Sintern kommt, völlig nur beim dauernden Schmelzen. Durch Erhitzen von $TaCl_5$ in H entsteht dieselbe Substanz. M. VON PIRANI (*Z. Elektrochem.* **11**, 55; *C.-B.* **1905** II, 883). — 3. Erhitzt man gepulvertes Ta im Verbrennungsofen in Porzellanschiffchen in einem steten Strom von reinem H, so wird dieser (träger als von V und Nb) aufgenommen, bei 1000° in 2 Stdn. 1.0 bzw. 1.5%, in 12 Stdn. 2.1%, sonst und bei 1200° auch noch reichlicher, bis zum Äq.-Verhältnis Ta : H = 1 : 12.5 (gef. für 0.4174 g Ta 0.6288 g H; bei der Verbrennung in 0.4464 g Tantalhydrid 0.2512 g H_2O = 0.6279 g H). Es bildet sich wohl Tantalhydrid, das auf seiner Oberfläche noch H okkludiert. Samtschwarzes Pulver mit denselben Eigenschaften wie Niobhydrid. W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 91). — 4. Die Löslichkeit von H in Ta (gemessen bis 1330° aufwärts) wird für gleichen Wasserstoffdruck mit steigender Temp. kleiner und ist bei gegebener Temp. der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Das gasfreie Metall ist gegen H unterhalb 500° auffallend inaktiv. Die Sättigung mit H bei niederen Tempp. wird viel schneller erreicht, wenn Ta vorher bei höherer Temp. mit H beladen wird. Längeres Erhitzen in H macht Ta spröde und kristallinisch. Es erhält die früheren Eigenschaften nicht wieder durch Entfernung des H, sondern nur durch Erhitzen bis nahe zum Schmp. A. SIEVERTS u. E. BERGNER (*J. Soc. Chem. Ind.* **30**, (1911) 1217; *Ber.* **44**, (1911) 2347, 2402).

TANTAL UND SAUERSTOFF.

A. *Niedere Tantaloxyde.* a) Ta_2O_2 (?). *Tantandioxyd* (?). *Tantaloxydul* (?). — Man schm. K_2TaFl_7 mit K unter einer Decke von NaCl in einem gut geschlossenen schmiedeisernen Tiegel, behandelt die schwarze Schmelze mit W., kocht sie wiederholt mit KOH aus, schlämmt aus dem Rückstande das leichtere Ta_2O_2 von dem schweren Ta ab und

trocknet ersteres über H_2SO_4. — Schwarzes abfärbendes Pulver. D. 7.35. Verbrennt an der Luft beim Erwärmen wie Zunder unter B. von etwas W. und Ta_2O_5. — L. in HFl unter Entw. von H. Aus der Lsg. scheidet KFl Kaliumtantalfluorid aus. — Gef. 90.8% Ta, 9.2 O (ber. 90.2, 9.8). HERMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 69).

b) Ta_2O_3 (?). *Tantaltrioxyd* (?). *Untertantalige Säure* (?). — Kommt nach HERMANN in den Kolumbiten vor. Geht bei allen Abscheidungs-Verss. in Ta_2O_5 über. — Wird bei Behandlung mit HFl-Gas völlig (doch schwerer als Nb_2O_3) bei niedriger Rotglut verflüchtigt. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505).

c) Ta_2O_4. *Tantaltetroxyd.* — 1. Der bei der Elektrolyse von Metallsalz-Lsgg. [vgl. S. 282] mit Ta-Anode entstehende nur wenige mg wiegende Überzug ist wahrscheinlich diese Verb. O. BRUNCK (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1233). — 2. Man preßt geglühtes Ta_2O_5 in die Spur eines Kohlentiegels, die nur die Weite eines Federkiels hat, und glüht eine Stunde lang im heftigsten Gebläsefeuer. Nur äußerlich entsteht etwas Metall. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. Man glüht mit Paraffin hergestellte Stäbchen aus Ta_2O_5 in Kohlenpulver bei etwa 1700°. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 45). — 3. Durch starkes Erhitzen von Ta_2O_5 mit Mg (1 : 5 T.) in einer Röhre von böhmischem Glase und Behandeln des Prod. mit verd. HCl zur Entfernung des Mg und MgO. E. F. SMITH u. PH. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 98). [S. a. Ta_2O_5, Nachtrag.] — Nach (1) dunkelblau, metallglänzend. BRUNCK. Nach (2) ungeschm. poröse dunkelgraue, BERZELIUS, dunkelbraune, VON BOLTON, nach (3) bräunlich-schwarze Masse, SMITH u. MAAS; von der Form der Spur, nur zusammengezogener, nach dem Schleifen auf dem Wetzstein stahlgrau. Nach dem Zerreiben dunkelbraunes, nicht metallglänzendes Pulver. Ritzt Glas. Leitet nicht die Elektrizität. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. Leitet gut. VON BOLTON. — ECKEBERG erhielt durch Weißglühen des Ta_2O_4 im Kohlentiegel eine schwarzgraue, mäßig harte, etwas metallglänzende Masse, HATCHEK ein schwarzes Pulver. — Geht beim Glühen unter Aufnahme von O in Ta_2O_5 über. Verpufft schwach mit KNO_3, ohne dabei CO_2 zu entwickeln. Schmelzen mit KOH liefert Kaliumtantalat. Säuren, selbst Königswasser [so auch BRUNCK] greifen nicht an. BERZELIUS. — Gef. 3.5 bis 4.2% O (ber. 3.74). BERZELIUS. Für 0.0995 g Ta_2O_4 gef. 0.0030 g O (ber. 0.0037) SMITH u. MAAS.

B. Ta_2O_5. *Tantalpentoxyd.* a) *Wasserfrei.* α) *Bildung.* — [Vgl. a. S. 283.] — 1. Ta verglimmt weit unter der Glühhitze, BERZELIUS; fängt in trockenem O bei 600° an zu brennen, MOISSAN; verbrennt im O-Strome im fein gepulverten Zustande bei schnellem Erhitzen auf Rotglut unter intensivem Glühen zu Ta_2O_5. (Verhältnis von Ta : O = 2 : 4.95 nach Entfernung von braun färbendem Fe). Die Aufnahme von O erfolgt schon bei beginnender Rotglut ohne Erglühen; die Oxydation ist aber nicht vollständig. Verbrennungswärme (Mittel aus 796.0, 884.6, 833.1) 837.9 cal., auf 1 g-Äq. 30.80 Kal. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 84). — 2. Ta_2O_4 verglimmt beim Rotglühen zu Ta_2O_5. BERZELIUS. — 3. Durch Rösten von TaS_2 oder Behandlung mit HNO_3; durch Zerlegen von $TaFl_5$ oder Tantaldoppelfluoriden mit konz. H_2SO_4, Auskochen mit W. und Glühen; durch Zers. von $TaCl_5$ oder $TaBr_5$ mit W. und Glühen; durch Erhitzen mit O abgebenden Körpern, wie z. B. MnO_2. Man zers. $TaBr_5$ durch W. (was ziemlich langsam und ohne Zischen erfolgt, wenn man das $TaBr_5$ geschm. und genügende Mengen W. verwendet), verdampft zur Trockne, entfernt die letzten Reste Br durch drei- bis viermaliges Befeuchten mit wenig stark verd. HNO_3 und Abdampfen, befeuchtet mit einigen Tropfen konz. HNO_3, treibt diese sorgfältig ab und glüht im geschlossenen Tiegel. W. K. VAN HAAGEN (*Tantalum and some of its Halides, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1909**, 31).

β) *Darstellung.* — Sie ist auf S. 197, 205 u. 276 abgehandelt. — Etwas verunreinigendes Nb_2O_5 kann vielleicht durch Erhitzen auf 400° in CCl_4 [vgl. $NbOCl_3$ (S. 240) und weiter unten] entfernt werden. M. DELAFONTAINE u. E. C. LINEBARGER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 535). —

Zur Reinigung von etwas S glüht man im NH_3-Strom. Dabei wird etwas Ta_2O_5 reduziert und färbt das Präparat dunkel, läßt sich aber durch folgendes Glühen in O-Atm. leicht wieder oxydieren. H. BILTZ u. C. KIRCHNER (*Ber.* **43**, (1910) 1639).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes, unschmelzbares und feuerbeständiges, geschmackloses und geruchloses, Lackmus nicht rötendes amorphes Pulver. ECKEBERG. Blendend weiß; verändert sich auch beim Glühen kaum merklich ins Gelbe. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Auch beim Glühen weiß, aber in Ggw. geringer Mengen TiO_2 zitronengelb und dann auch nach dem Erkalten nicht mehr rein weiß. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 81). Nur durch Gehaltvon Spuren Nb_2O_5 nimmt das Prod. von ROSE einen sehr schwachen Stich ins Gelbe an. DELAFONTAINE. — Wird durch sehr heftiges Erhitzen für sich kristallinisch, ROSE; unter Erglühen. G. TAMMANN (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 249). Durch starkes Glühen mit Borsäure in prismatischen Kristallen. EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 34; *J. B.* **1851**, 14). Durch Schmelzen mit Phosphorsalz im Porzellanofen in durchsichtigen farblosen Nadeln des rhombischen Systems. Die Schmelze bildet eine obere durchsichtige und eine untere undurchsichtige weiße Schicht. Das Ganze gesteht beim Behandeln mit HCl zur steifen Gallerte, aus der sich bei Verd. und Schütteln die Nadeln absetzen. a : b : c = 0.8288 : 1 : 0.8239. Kleine Prismen von m{110}, am Ende r{101}, s{301}, t{041}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *79° 18; aus diesem Wert und gemessenen Kantenwinkeln folgt: (101) : ($\bar{1}$01) = 89° 40′; (301) : (30$\bar{1}$) = 33° 23′; (041) : (04$\bar{1}$) = 33° 46′ und das Achsenverhältnis. Aus dessen Werten erhält man für (301) : (30$\bar{1}$) = 36° 52′, einen Wert, der mit dem von MALLARD (*Ann. Min.* [8] **12**, (1887) 427) beobachteten Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = etwa 37° nahe übereinstimmt. NORDENSKJÖLD u. CHYDENIUS (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1860**, 3; *Pogg.* **110**, 645; *J. B.* **1860**, 145). Durch mehrtägiges Glühen von 3 g Ta_2O_5 mit 40 g Borsäure im Porzellanofen (die Temp. des Gebläseofens genügt nicht) und Ausziehen mit W. teils rhombische Tafeln von 62° bis 71° mit starker positiver Doppelbrechung; Achsenebene parallel der kurzen Diagonale, erste Bisektrix normal zur Tafelfläche; teils Drillinge mit senkrecht zur Seitenfläche der Tafeln gerichteter Verwachsungsebene; teils anscheinend hexagonale Tafeln mit sehr schwacher Doppelbrechung durch die Basis und starker durch die Seitenflächen. R. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 205). [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 112).] Das aus Hjelmit gewonnene Ta_2O_5 enthielt gewiß Nb und vielleicht auch Natrium. HOLMQUIST. — Das durch Schmelzen mit $KHSO_4$ erhaltene Ta_2O_5 zeigt sich nach dem Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$ bisweilen schon unter der Lupe, immer u. Mk., deutlich kristallinisch, D. 7.055 bis 7.065; nach $^3/_4$stündigem Weißglühen vor dem Gebläse D. 7.986, ohne verändertes Aussehen. Aus $TaCl_5$ durch plötzliche Behandlung mit W. erhaltene Tantalsäure ist nach dem Glühen glasig, amorph, D. 7.28; durch langsame Wasseranziehung gebildete nach dem Glühen kristallinisch, D. 7.284. Erhitzen auf mäßige Rotglut liefert jedoch ein Prod. mit einem von 7.028 bis 7.529 wechselnden spez. Gew. Es steigt nach heftigem Glühen bedeutend, nach sehr heftigem sinkt es wieder etwas. Aus Tantalit von Tameta dargestelltes $TaCl_5$ lieferte glasiges Ta_2O_5, das nach dem Erhitzen bis zur Lichterscheinung [vgl. unten] D. 7.109; nach einstündigem mäßigen Erhitzen, wobei es noch amorph blieb, 7.274; nach $3^1/_2$-stündigem Erhitzen (noch amorph) 7.383 zeigte. Nach fünfstündigem Erhitzen enthielt das Prod. Gruppen von Kristallen und besaß die D. 7.529; nach sechsstündigem weiteren Erhitzen 7.536. Nach elfstündiger Behandlung in sehr heftiger Hitze bestand es völlig aus komplizierten Kristallgruppen und zeigte D. 7.914, nach noch längerem Erhitzen 7.994. Wurde es dann dem Feuer des Porzellanofens ausgesetzt, so wurde es wieder amorph und von D. 7.652. Dieses Ta_2O_5 ließ sich erst durch wiederholtes Schmelzen mit $KHSO_4$ aufschließen; war nach dem Auswaschen mit W., dann mit NH_3 und Glühen wieder kristallinisch. Auch nach dem Erhitzen im Porzellanofen bestand es völlig aus Kristallen und zeigte D. 8.257. H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 428; **74**, (1848) 285). Aus $TaBr_5$ wie oben dargestelltes hat D. 7.58 (in W.). VAN HAAGEN

(*Thesis*, 32). Durch Schmelzen mit $KHSO_4$ erhaltenes Ta_2O_5 zeigt D. 7.6 bis 7.64, durch Abdampfen des Ammoniumtantalfluorids mit H_2SO_4 und Glühen gewonnenes 8.01. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 254). D. 7.53, HINRICHSEN u. SAHLBOOM (*Ber.* **39**, 2600; *C.-B.* **1906** II, 1388); 7.8698, MUTHMANN; D.^{20} 7.5108 bzw. 7.5867. MUTHMANN, WEISS u. RIEDELBAUCH. Durch Zersetzen von $TaCl_5$ mit NH_3 und schwaches Glühen erhaltenes Ta_2O_5 hat D. 7.35. DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **64**, (1867) 294). D.^{17} der aus Borsäure erhaltenen Kristallmasse in Benzol 7.7775. HOLMQUIST. — Leitet nicht die Elektrizität. H. ROSE. Potentialsprung Ta : Ta_2O_5 gegen die n.-HgCl-Elektrode, ermittelt durch das Verhältnis des Ausfallens von Aktinium B und C aus gesättigter Ta_2O_5-Lsg. beim Eintauchen von Ta: 0.003 Volt, direkt elektrochemisch gemessen: 0.007. G. VON HEVESY (*Z. Elektrochem.* **18**, 546; *C.-B.* **1912** II, 475).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Bleibt beim Glühen in H weiß. ROSE. — S, Cl und Br greifen in der Hitze nicht an, wohl aber bei Ggw. von Kohle. E. F. SMITH u. PH. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 96). — Beim Weißglühen mit C entsteht Ta und Ta_2O_4. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ. Die durch Filterkohle reduzierten Anteile sind weder durch HNO_3, noch durch $(NH_4)NO_3$ leicht zu reoxydieren. WEISS u. LANDECKER. Die Reduktion wird vermieden, wenn man das bei 100° getrocknete Hydrat mit etwas rauchender HNO_3 anrührt, langsam zur Trockne verdampft und dann erst glüht. E. WEDEKIND u. W. MAAS (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 2315.) — Einw. von B, Mg s. Nachtrag; von Al s. S. 278. — Beim Glühen in NH_3 entsteht Nitrid [s. dieses (S. 295)]. — Wird bei heftigem Glühen in H_2S schwach grau unter B. von nur wenig TaS_2. Dabei verflüchtigen sich Spuren von S ohne bemerkbare B. von Wasser. BERZELIUS. H_2S färbt bei 720° oberflächlich grau, unter B. von Spuren von TaS_2, läßt aber sonst unverändert. H. BILTZ u. C. KIRCHNER (*Ber.* **43**, (1910) 1644). CS_2 bildet TaS_2. [Näheres dort (S. 296).] — HCl und HBr wirken, im Gegensatz zu Nb_2O_5, auch in starker Hitze nicht. SMITH u. MAAS. — PCl_5 gibt beim Erhitzen auf 180° bis 245° im geschlossenen luftfreien Rohre $TaCl_5$. [Näheres s. dort.] M. E. PENNINGTON (*Derivatives of Columbium and Tantalum, Thesis Univ. Pennsylvania* **1895**, 34; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 64). — CCl_4 wirkt, selbst bei der Erweichungs-Temp. von Hartglas, bei der Ta_2O_5 gelb und teigig wird, nicht ein. Geringe Mengen flüchtiger Prodd. rühren jedenfalls von Verunreinigung durch Nb [s. vorher] her. DELAFONTAINE u. LINEBARGER. Verdrängt man vorher die Luft, so erfolgt bei 250° Angriff unter B. von $TaCl_5$. [Weiteres dort (S. 303).] P. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, (1910) 175). — Schm. KOH löst äußerst leicht klar. Die Schmelze ist völlig l. in h. W.; die mit NaOH erst, wenn dessen Überschuß ausgelaugt ist. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 98); M. LANDECKER (*Unterss. über die quant. Best. der Erdsäuren, Dissert.*, *München* [Techn. Hochschule] **1909**, 44). — Das Gemenge mit NH_4Fl verflüchtigt sich vollständig beim Glühen. ROSE. Die Beobachtung ist unrichtig. Es entstehen weder Verluste an Ta, noch bildet sich flüchtiges Tantalfluorid. RUFF u. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 355). — L. in schm. $KHSO_4$, schwierig bei zu starkem vorherigem Erhitzen des Ta_2O_5, sodaß man 10 T. $KHSO_4$ auf 1 T. Ta_2O_5 anwenden muß. H. ROSE. Der völlige Aufschluß erfolgt leicht; die Schmelze ist klar. Kochen der Schmelze mit W. scheidet, nicht quantitativ, Tantalsäure ab, die nun sich in der Wärme und nach Zusatz von H_2O_2 spielend leicht löst. WEISS u. LANDECKER. Das nicht sehr stark geglühte Ta_2O_5 löst sich auch beim Schmelzen mit einer hinreichenden Menge $(NH_4)HSO_4$ in einem Kolben zu einem auch nach jahrelangem Stehen klaren Syrup, der zwar durch Übergießen mit W. milchig wird, jedoch nur infolge der stattfindenden Erhitzung; bei Zusatz von viel k. W. wird die

Lsg. wieder klar. Diese Lsg. trübt sich in der Kälte erst nach 18 bis 24 Stunden, schnell bei 40° bis 50° und wird durch längeres Kochen fast vollständig gefällt. H. ROSE. [S. a. bei Reinigung des Nb und Ta von Ti (S. 202).] — Ll. in einer Schmelze aus 2 T. Na_2CO_3 und 1 T. Borax. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 82). — Unl. in allen Säuren, selbst in sd. konz. H_2SO_4 und in HFl. BERZELIUS. H_2SO_2 färbt nicht. Selbst stark geglühtes Ta_2O_5 ist vollkommen l. in konz. HFl, wenn auch nicht sofort. Viel leichter l. bei Ggw. von Nb_2O_5. PENNINGTON (*a. a. O.*, 24, bzw. 52 u. 56).

b) *Wasserhaltig. Tantalsäure.* — S. a. S. 197, 205 u. 276. — 1. Man zers. $TaCl_5$ mit W. Beim schnellen Vermischen mit W. zischt das frisch bereitete $TaCl_5$ und scheidet unter starker Erwärmung amorphes glasiges Hydrat ab. Bei allmählichem Anziehen von W. aus der Luft entsteht ein Hydrat, das nach der Behandlung mit W. deutlich kristallinisch ist. Durch langes Waschen mit W., leichter unter Zusatz von etwas NH_3, wird dem Prod. HCl vollständig entzogen. H. ROSE (*Pogg.* **74**, (1848) 245). — 2. Durch SO_2 fällt aus der Lsg. von $4Na_2O,3Ta_2O_5$ nach wenigen Minuten sämtliche Tantalsäure. Läßt sich mit k. W. auswaschen. NH_3 entzieht dem getrockneten Hydrat noch sehr wenig H_2SO_4. H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 437). [S. a. Darst. (12) auf S. 204 und (4) auf S. 207.] — 3. Man schm. geglühtes Ta_2O_5 mit $KHSO_4$ und behandelt zuerst mit W., dann mit NH_3 zur vollständigen Entfernung der H_2SO_4, zuletzt wieder mit Wasser. H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 436). — Die gefällte Verb. geht beim Waschen mit W., namentlich zuletzt, trübe durch das Filter; nicht bei Anwendung von $^1/_2$ %ig. wss. NH_3. Muß man mit Säure waschen, so ist verd., etwa 1 %ige Essigsäure zu verwenden. L. WEISS u. M. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 67).

Weißes amorphes oder kristallinisches [s. oben unter (1)] Pulver. Leitet gut die Elektrizität. Das nach (1) und (2) (nicht das nach (3)) erhaltene und getrocknete zeigt bei schwachem Rotglühen unter Verlust von W. eine sehr lebhafte, schon von BERZELIUS bemerkte Lichterscheinung, jedoch weniger stark, wenn es lange mit h. W. ausgewaschen wurde. H. ROSE. — Ganz frisch gefällt ll. in wss. NaOH und Na_2CO_3, in letzterem schwieriger als Niobsäure; unl. in $NaHCO_3$ und in $(NH_4)_2CO_3$. Die Löslichkeit ist merklich geringer, wenn die Verb. mehr als einige Stunden, ohne mit wss. Lsgg. bedeckt gewesen zu sein, bei Zimmer-Temp. gestanden hat; sie verschwindet nach Erwärmen der Verb. auf etwa 100°. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 69). Treibt aus Alkalikarbonat-Lsgg. kein CO_2 aus. ROSE. — Verhältnismäßig ll. in Mineralsäuren, in HCl, HNO_3, H_2SO_4 in abnehmendem Maße, spielend leicht in H_2SiFl_6. Unl. in Überchlorsäure und H_3PO_4. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 67, 101). Wl. in sd. konz. H_2SO_4 (66 grädig, rauchend, 2 T. Schwefelsäure und 1 T. W.). Die Lsg. bleibt beim Eingießen in W. trübe, läßt aber Ta völlig auch nicht beim Kochen dieser verd. Lsg. fallen. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 86). In verd. H_2SO_4, HCl, HNO_3 schwerer l. als Niobsäure. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 102). L. in HFl [s. Ta und Fl]. Im Entstehungsmoment l. in verschiedenen Säuren; wird aus den Lsgg. durch NH_3 vollständig gefällt [s. $TaCl_5$ und S. 214]. ROSE. Ll. in wss. HFl klar. CL. W. BALKE (*Double Fluorides of Tantalum, Thesis Univ. Pennsylvania* [ohne Jahr], 6). Nur spurenweise l. in k. höchst konz. Chlorwasserstoffsäure. R. F. WEINLAND u. L. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 224, 239). Frisch gefällt l. in Oxalsäure und in Weinsäure. Verhalten dieser Lsgg. wie das der Nioboxalsäure [S. 245]. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 70). — L. in KHC_2O_4. GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ; ll. zu beständigen Fll. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1241). H_2O_2 bringt schnell und vollständig

in Lsg. (schwerer als bei Niob- und Titansäure), wenn gleichzeitig Säuren, NH_3, NH_4Cl, NaOH, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 zugegen sind. Aus diesen Lsgg. ist die Verb. erst nach Zers. des H_2O_2 wieder fällbar. WEISS u. LANDECKER (*a. a. O.*, 72). Über weitere Rk. der frisch gefällten Tantalsäure in HCl-Lsg. s. S. 285. — Ammoniumsalicylat-Lsg. gibt eine fleischfarbene, in h. W. und in Ammoniumsalicylat unl. [Unterschied von Ti] Adsorptions-Verb. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 29). — Enthält nach (3), lufttrocken, mehr als 20% H_2O. In allen Fällen weist das kürzere oder längere Zeit bei 100° getrocknete Hydrat 6% bis 7.88% H_2O auf (ber. für $2Ta_2O_5,3H_2O$: 5.37, für Ta_2O_5,H_2O: 7.5). H. ROSE.

c) *Kolloide Tantalsäure.* — [Vgl. a. den Abschnitt b, δ). — Man schm. Ta_2O_5 im Silbertiegel mit Alkalihydroxyd und dialysiert die Schmelze nach dem Auflösen im Kühne'schen Pergamentschlauch 10 bis 12 Tage. — Eigenschaften wie die der kolloiden Niobsäure [s. Nachträge]. Wird jedoch durch Einleiten von CO_2 nach kurzer Zeit völlig abgeschieden [s. a. Trennung von Nb und Ta in den Nachträgen]; durch Ammoniumoxalat ausgefällt, von diesem nicht wieder gel. O. HAUSER u. A. LEWITE (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 102).

d) *Tantalate.* — Die Tantalate bilden hauptsächlich zwei Reihen, in denen das Sauerstoffverhältnis der Base zu dem der Säure wie 1 : 5 und wie 4 : 15 ist. Die ersteren, wozu die natürlichen Tantalite gehören, sind sämtlich unl. in W., auch die Alkalisalze. Die andern Salze sind ebenfalls unl., mit Ausnahme der des K und Na, aus denen durch Doppelzers. andere Salze dieser Reihen entstehen. Das K- und Na-Salz dieser Reihen bilden sich beim Schmelzen von Ta_2O_5 mit überschüssigem Alkalihydroxyd oder -karbonat. In der Schmelze ist vielleicht das Orthotantalat (z. B. $3Na_2O,Ta_2O_5$) vorhanden. Es kann aber durch W. nicht isoliert werden; vielmehr entsteht $4Na_2O,3Ta_2O_5$. Das Kaliumsalz kann durch Kochen mit W. ein saureres Salz liefern. Besser wirken Säuren, selbst schwache, wie CO_2; stärkere machen Tantalsäure frei. Sogar neutrale K- und Na-Salze erzeugen Ndd. von sauren Alkalitantalaten. Aus den Lsgg. der Alkalisalze entstehen durch Umsetzung mit Metallsalz-Lsgg. die andern Tantalate. Die der Erdalkalien können auch durch Schmelzen der Chloride mit Ta_2O_5 erhalten werden. — Die in W. unl. Tantalate lösen sich, falls sie nicht geglüht waren, in sd. H_2SO_4, sonst nur in schm. $(NH_4)HSO_4$ oder $KHSO_4$. — Der O der Tantalate ist [vgl. $TaOCl_3$ und später] durch Cl und Br unvollständig vertretbar: *halogenierte Tantalate.* R. F. WEINLAND u. F. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 224). — Verhalten der Tantalate s. S. 286.

C. *Höhere Tantaloxyde.* a) *Von unwahrscheinlicher Natur.* — In den Tantaliten nimmt HERMANN die Oxydationsstufe Ta_2O_6 an, weil die von ROSE und ihm selbst einmal ausgeführten Analysen des aus Tantalit dargestellten Kaliumtantalfluorids [s. dort] etwas zu wenig Ta_2O_5 ergeben haben. Bei der Berechnung setzt HERMANN voraus, das aus diesem Kaliumtantalfluorid abgeschiedene Tantaloxyd sei Ta_2O_6, obwohl gar kein Unterschied zwischen dem letzteren und gewöhnlichem Ta_2O_5 angeführt wird. Ta_2O_6 soll nach HERMANN in den von ROSE erhaltenen NH_4-, K-, Na-, Ba-, Mg-, Hg- und Ag-Tantalaten vorkommen. Die Berechnung stimmt auch gut, weil HERMANN Ta = 176 setzt, wodurch Ta_2O_6 = 448, fast wie Ta_2O_5 = 444 (Ta = 182) gleich wird. S. M. JÖRGENSEN (ds. Handb., 6. Aufl., II, 2, 46).

b) *Pertantalsäure.* $HTaO_4,nH_2O$. — Durch Zers. von $K_3TaO_8,{}^1/_2H_2O$ mit verd. H_2SO_4. — Weißer pulveriger Nd. — Eigenschaften wie die der Perniobsäure [S. 228]. Bei höherer Temp. noch beständiger als letztere. — Gef. 75.79% Ta_2O_5, 5.26 akt. O, 18.95 H_2O. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 345).

TANTAL UND STICKSTOFF.

A. *Tantalnitride.* — [S. a. S. 283.] — a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Tantalnitrid entsteht langsam beim Erhitzen von Ta oberhalb 900°. 1 g Ta bindet bei einstündigem Erhitzen auf 920° bis 1030° nur 2.2 ccm N, die in der Leere nicht wieder abgegeben werden. A. Sieverts u. E. Bergner (*Ber.* **44**, (1911) 2395). Ta_2O_5 wird bei langem Glühen in trocknem NH_3 grünlich, nimmt aber nur wenig N auf. Auch beim Glühen von Ta_2O_5 in Cyan entsteht Nitrid. Rose. Bei der Reduktion des Ta_2O_5 durch Schmelzen mit C und Na_2CO_3 wird N aus der Luft aufgenommen. Joly. $TaCl_5$ absorbiert schon in der Kälte NH_3. Weil die gebildete Verb. schützt, ist die Einw. unvollständig. Beim Glühen bilden sich zusammenhängende schwarze Krusten, die beim Behandeln mit W. zu schwarzem Pulver zerfallen. Letzteres hat u. Mk. keine deutlich kristallinische Struktur; nimmt beim Reiben Metallglanz an; leitet die Elektrizität wie ein Metall; verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Ta_2O_5; wird durch sd. HNO_3 oder Königswasser fast nicht, durch HFl mit HNO_3 schon in der Kälte unter Entw. roter Dämpfe angegriffen. Schm. KOH entwickelt reichlich NH_3. H. Rose (*Pogg.* **100**, (1857) 146).

b) Ta_3N_5. — Man leitet NH_3 in einer Röhre bei erhöhter Temp. mehrere Stunden über reines $TaCl_5$, pulvert das dunkelrote amorphe voluminöse, an sehr dünnen Stellen schön kupferrote in der Durchsicht blaue Prod., leitet nochmals bei Dunkelrotglut völlig trocknen NH_3 darüber, bis kein NH_4Cl mehr entweicht, und läßt im Gasstrom erkalten. — Lebhaft rotes amorphes Pulver. Erhitzen an der Luft auf einem Platinblech wandelt schnell unter Erglühen in Ta_2O_5 um. Reduziert bei wenig hoher Temp. CuO unter Entwicklung von N. Schm. KOH entwickelt NH_3. A. Joly (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 506 [I]: *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 151 [II]).

			Joly		
Ta	88.63	88.84		88.93	89.01
N	11.37		11.03		
Ta_3N_5	100.00				

c) TaN. — Aus b) bei Weißglut im trocknen NH_3. — Schwarz, amorph. Wird bei der Schmelzhitze des Stahls durch C (im Kohlentiegel) unter Entw. von N und B. von Tantalkarbid (mit 3.93 % C) zers. Joly (I; II, 149). — Gef. 91.52 % Ta (ber. 92.86). Joly (II, 152).

d) TaN_2. — Darst. und Eigenschaften wie bei Nb_3N_5 [S. 230]. — Aufnahme von N im Verbrennungsrohr nach 15 Stunden 0.0296 g bei 0.2110 g Ta; im Widerstandsofen bei 1000° nach 31 Stunden 17.3%. Muthmann, Weiss u. Riedelbauch (*Ann.* **355**, (1907) 92). [Tabelle über Aufnahme von N in verschiedenen Zeiträumen und Analysenmethode im Original.]

B. *Ammoniumtantalat.* $(NH_4)_2O,3Ta_2O_5,5H_2O$. — Die aus sauren Lsgg. gefällte Tantalsäure enthält immer etwas NH_3. — Durch Fällen von wss. Natriumtantalat mit NH_4Cl und Waschen mit k. W. Bei Ggw. von freiem Alkalihydroxyd oder -karbonat erscheint der Nd. in der Kälte langsam, schnell beim Kochen. — Ähnlich dem frisch gefällten AgCl. Etwas l. in Wasser. H. Rose (*Pogg.* **102**, (1857) 57).

			H. Rose
$(NH_4)_2O$	52	3.53	3.11
$3Ta_2O_5$	1332	90.37	90.61
$5H_2O$	90	6.10	6.16
$(NH_4)_2O,3Ta_2O_5,5H_2O$	1474	100.00	99.88

TANTAL UND SCHWEFEL.

A. *Tantalosulfid.* TaS_2. — [S. a. S. 283.] — 1. Ta entzündet sich beim Erhitzen in S-Dampf bei anfangendem Glühen und verbrennt mit großer Lebhaftigkeit zu Tantalsulfid. BERZELIUS. Erhitzt man äq. Teile von Ta und S, die innig gemischt sind, im Reagenzglas unter einer Decke von KCl, so erfolgt die Vereinigung unter Feuererscheinung. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 50). — 2. Man leitet möglichst langsam trocknen H_2S durch ein 2 m langes Rohr, in dem sich $TaCl_5$ befindet, und erhitzt den leeren Teil des Rohrs sehr stark, $TaCl_5$ dagegen nur gegen Ende der Operation. H_2S wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf $TaCl_5$ wenig ein, beim Glühen mit den Dämpfen sehr stark. [S. a. Original.] Das Prod. scheint nicht so gleichmäßig zu sein, wie das nach (3) bereitete. H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 587. — 3. Man leitet CS_2-Dampf mittels H über weißglühendes Ta_2O_5, wobei S frei wird, und läßt im CS_2-Dampf erkalten. Enthält bei niedrigerer Temp. oft in erheblicher Menge Ta_2O_5. 100 T. Ta_2O_5 ergaben nur 108.34, 106.23, 103.56, 103.40 T. Tantalsulfid (ber. 110.81 T.). H. ROSE (*Gilb.* **73**, (1823) 139; *Pogg.* **99**, (1856) 575). — 4. Aus Ta_2O_5 und CS_2 im H_2S-Strom. Man leitet über 2 bis 6 g reines Ta_2O_5 in lockerer Schicht in einem Glasrohr oder bei Tempp. oberhalb 730° in einem innen und außen glasierten Porzellanrohr (dessen Enden gekühlt werden) mit W. gewaschenes, mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknetes und durch (25° bis 35° w.) CS_2 geleitetes und damit beladenes H_2S hindurch, erhitzt nach völliger Verdrängung der Luft auf 960° bis 1300°, zieht zur Entfernung einer Spur S mit reinem CS_2 selbsttätig aus, wäscht mit Ae. und trocknet im Vakuumexsikkator. Die Einw. findet [α] schon bei Rotglut statt bei fünfstündigem Erhitzen auf 650°. Bei 730° (6 Stunden) [β] werden 95% in TaS_2 überführt. Bei 960° wird reines TaS_2 erhalten [γ], das sich fein zerrieben beim fünf- (bzw. vier-)stündigen Erhitzen im H_2S-Strom auf 1020° [δ] bzw. 1100° [ε] nicht verändert. Ein Präparat, das, wie vor, aus im Verbrennungsofen vorsulfuriertem Prod. [ζ] durch sechsstündiges Erhitzen auf 1200° dargestellt war, ergab ein Prod. [η]. Bei 1300° wurde aus bei 960° gewonnenem Sulfid Präparat [ϑ] erhalten. H. BILTZ u. C. KIRCHNER (*Ber.* **43**, (1910) 1639). — Es bildet sich kein Sulfid beim Glühen von Ta_2O_5 mit S oder Zinnober oder in einem H_2S-Strom, GAHN, BERZELIUS u. EGGERTZ [in letzerem Falle jedenfalls äußerst wenig, bei Weißglut möglicherweise mehr, ROSE], oder aus Ta_2O_5 und K_2S auf nassem oder trocknem Wege, BERZELIUS, oder durch Erhitzen von $TaCl_5$ in CS_2-Dampf, außer wenn $TaCl_5$ tantalsäurehaltig ist. H. ROSE.

Nach (1) schwarze M., die sich zu einem schwarzen, spröden, glänzenden Blech auswalzen läßt. VON BOLTON. Nach (2) graue M., zuweilen schwefelkiesähnliche Krusten von metallischem Ansehen. Bei dreistündigem Erhitzen auf Weißglut in H_2S wurde das Prod. nach (2) weniger schwarz als das nach (3), nahm beim Reiben noch Messingglanz an, enthielt aber dann Siliciumsulfid. Nach (3) graue, feinkörnige, zart anzufühlende M., die sich zu metallglänzenden, stahlgrauen, dem Graphit ähnlichen, die Elektrizität leitenden Massen zusammenpressen läßt. H. ROSE; BERZELIUS. Wird beim Reiben metallisch messingglänzend. Das nach (3), aber bei schwächerer Hitze dargestellte, zeigt beim Reiben keine Messingfarbe. H. ROSE. Nach (α) unter (4) dunkelgrau, nach (γ) mattschwarzes, beim Zerreiben im Kristallmörser etwas Metallglanz annehmendes Pulver, nach (η) dunkeltombak- bis dunkelmessinggelb mit deutlichem metallischem Glanz, u. Mk. Kristalle [Zeichnung im Original], nach (ϑ) dunkelmessinggelbe bis tombakfarbene kleine glitzernde Kriställchen [Zeichnung im Original]. BILTZ u. KIRCHNER. Nach (η) und (ϑ) unter (4) (identische Kristalle, deren System nicht festzustellen ist) Sechsecke mit Winkeln von annähernd 120°, auch Vierecke, gelegentlich Balken, oft strichartig und zuweilen runde Blättchen. Bei reflektiertem Licht u. Mk. metallisch grau mit goldigem Glanz. Undurchsichtig. Durchmesser von (η) 0.0014

bis 0.0019 mm, von (ϑ) 0.021 bis 0.028 mm. R. KOLB bei BILTZ u. KIRCHNER (*a. a. O.*, 1643). — Verbrennt (nach (3) erhalten) an der Luft bei anfangendem Glühen zu Ta_2O_5, dem etwas SO_3 so fest anhängt, daß es fast nur durch Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$ entfernt werden kann. 100 T. TaS_2 liefern so 89.6 bis 89.74 T. Ta_2O_5, BERZELIUS, 89.51 T., H. ROSE, 90 T. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 195). — Verliert beim Glühen in trocknem H sehr wenig S (0.51%). Das nach (3), aber bei weniger starker Hitze dargestellte, verliert so, obwohl es weniger S enthält, 4.03% S als H_2S. — Cl greift (das nach (3) erhaltene) in der Kälte nicht an, zers. beim Erhitzen in $TaCl_5$ und S_2Cl_2. Das nach (2) sowie das nach (3), aber bei weniger starker Hitze dargestellte wird schon in der Kälte unter bedeutender Wärme-Entw. zers. Es hinterbleibt auch nach dem Erhitzen in Cl etwas Ta_2O_5 oder, wie ROSE meint, bisweilen Tantaloxychlorid, das wahrscheinlich durch die Luft des Apparats erzeugt ist. H. ROSE. — Beim Schmelzen mit KOH bilden sich Kaliumsulfid und -tantalat; beim Schmelzen mit S und Na_2CO_3 Natriumsulfid und -tantalat. Wird nicht bei sehr starker Hitze geschm., so bleibt viel TaS_2 unzers. Unl. in sd. konz. Kaliumpolysulfid-Lsg. — Beim Schmelzen mit Jod sublimiert letzteres; das TaS_2 ist nach dem Waschen mit A. unverändert. Auch Erhitzen mit Jod und W. verändert nicht. H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 592). — Nimmt Spuren von Feuchtigkeit leicht auf und hält sie äußerst fest, sodaß sich Dampfdruck und Zers.-Spannung nicht messen lassen. Bei hoher Temp. erfolgt dann Umsetzung mit dem aufgenommenen W. zu H_2S und Tantaloxyden. G. PREUNER u. W. SCHUPP (*Z. physik. Chem.* **68**, (1910) 129). — HCl zers. auch bei längerem Kochen nicht, HFl in der Hitze so langsam, daß kein Geruch von H_2S bemerkbar ist; doch enthält die abgegossene Fl. Ta. Auch ein Gemisch von HNO_3 und HFl löst nicht vollständig, obwohl viel Ta in Lsg. geht; der Rückstand verbrennt an der Luft mit Schwefelflamme zu, auch nach langem Glühen, nicht rein weißem Ta_2O_5. Konz. H_2SO_4 zers. beim Erhitzen sehr langsam und besonders erst dann, wenn der größte Teil der Säure abgeraucht ist. Sd. HNO_3 zers. vollständig, obwohl etwas langsam [zu Ta_2O_5, VON BOLTON], Königswasser nicht viel schneller, zu Ta_2O_5 und H_2SO_4. ROSE.

		H. ROSE nach (2) a.	b.		c.	BERZELIUS (3)	H. ROSE (3) d.	e.	f.	HERMANN (3)
Ta 182	73.98					73.51	73.38	72.41	73.63	73.78
2S 64	26.02	23.94	24.07	24.09	27.5			28.51	27.60	
TaS_2 246	100.00							100.91	101.23	

		BILTZ u. KIRCHNER nach (4) (α)	(β)					(γ)
Ta	74.1	76.1	72.2	75.1	75.0	75.0	75.4	74.0
S	25.9	18.8		24.8	24.7			26.2
TaS_2	100.0	94.9						100.2

		BILTZ u. KIRCHNER nach (4) (δ)		(ε)	(ζ)	(η)	(ϑ)	
Ta	74.1	74.5	74.1	74.4	75.4	75.2	74.5	74.6
S	25.9	25.8			24.7	24.9		
TaS_2	100.0				100.1	100.1		

Bei (2), a. b. und c. blieben nach der Zers. in Cl nicht unerhebliche Mengen eines weißen Rückstandes, der viel Cl [und S?, JÖRGENSEN] enthielt. f. nach (3) war in H geglüht. H. ROSE. — Mit den jetzt gültigen At.-Geww. (Ta = 183) umgerechnet, sind die Werte, die ältere Forscher für Ta erhalten haben: BERZELIUS 73.6% Ta, HERMANN 73.8 bzw. 73.5, ROSE 72.8 bzw. 72.9 (ber. für Ta_2S_5 69.5, für TaS_2 74.1, für Ta_2S_3 79.2). BILTZ u. KIRCHNER (*a. a. O.*, 1636).

B. *Tantalschwefelsäure.* $3Ta_2O_5,SO_3,9H_2O$. — 1. Hinterbleibt beim Glühen von TaS_2. BERZELIUS. [Vgl. a. S. 297]. — 2. Tantalsäure ist wl. in konz. H_2SO_4. [Vgl. a. S. 293.] Der daraus abgeschiedene Nd. enthält H_2SO_4 fest gebunden. BERZELIUS. — 3. Bleibt beim Auskochen der Schmelze von Ta_2O_5 mit $KHSO_4$ mit W. zurück. [S. a. S. 198 u. 206.] Man erhitzt auf 100°. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 201). — Verliert SO_3 vollständig auch bei andauerndem Erhitzen auf Rotglut nicht. L. in beträchtlichen Mengen in HCl; scheidet sich beim Kochen der stark verd. Lsg. wieder aus. W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 62).

			nach	HERMANN (3)
$3Ta_2O_5$	1332	84.63		85.25
SO_3	80	5.08		5.23
$9H_2O$	162	10.29		
$3Ta_2O_5,SO_3,9H_2O$	1574	100.00		

TANTAL UND SELEN.

Tantalselenid (?). — Aeq. Teile von Ta und Se in inniger Mischung vereinigen sich beim Erhitzen im Reagenzglas unter einer Decke von KCl mit Feuererscheinung zu einem schwarzen Körper, der beim Liegen an der Luft unter Entw. von H_2Se zerfällt. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 45).

TANTAL UND FLUOR.

A. *Tantalfluorid.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — [Vgl. S. 283.] — Fein gepulverte und schwach erhitzte Tantalschmelze (die geringe Mengen C enthält) verbindet sich mit Fl unter Feuererscheinung, wobei reichlich Dämpfe entstehen, die sich auf einem kalten Körper kondensieren. MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 211; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 434). — Über Einw. von HFl, allein oder im Gemenge mit HNO_3, auf Ta s. S. 284. — Beim Abdampfen und Glühen der Lsg. von Ta in HFl verflüchtigt sich viel Tantalfluorid, und es hinterbleibt ein weißer Rückstand von Ta_2O_5, H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 70), von Tantaloxyfluorid, G. VON HEVESY u. R. E. SLADE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 1001). Geglühtes Ta_2O_5 löst sich nicht in HFl, nimmt jedoch Fl auf. H. ROSE (*a. a. O.*, 481). Selbst ganz verd. HFl (z. B. 8%ige) löst, die verd. allerdings langsam beim längeren Kochen im Platinkolben am Rückflußkühler oder unter Aufsetzen einer größeren Schale mit k. W. auf die kleinere das Gemenge enthaltende. E. SCHILLER (*Über Tantal- und Niobpentafluorid, sowie über die Reindarst. der Tantal- u. Niobsäure, Dissert., Danzig* **1911**, 43). Es verflüchtigt sich kein Ta, wenn ein Gemenge von Ta_2O_5 mit HFl und konz. H_2SO_4 abgedampft wird. Durch Glühen mit NH_4Fl läßt sich auch geglühtes Ta_2O_5 völlig verflüchtigen. ROSE. B. eines flüchtigen Tantalfluorids und Verluste an Ta treten nicht ein. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 249); SCHILLER (*Dissert.*, 84); O. RUFF u. E. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 355). — Tantalsäure löst sich in HFl schon in der Kälte klar, BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 6), und zwar sowohl das durch Zers. des $TaCl_5$ mit W., wie das aus den Tantaliten durch Schmelzen mit $KHSO_4$ und Behandeln mit W. erhaltene Hydrat. Selbst bei sehr gelindem Abdampfen der Lsg. verflüchtigt sich viel Tantalfluorid. Der bei 100° zur Trockne gebrachte Rückstand löst sich nicht klar in W., aber vollkommen in auch verd. HFl. Aber selbst durch wiederholtes Abdampfen mit HFl gelingt es nicht, Ta völlig zu verflüchtigen. ROSE. Beim Eindampfen der Lsg. von Tantalsäure in HFl verflüchtigt sich kein Ta, auch nicht bei wiederholtem Abrauchen mit HFl oder mit H_2SO_4. Letztere ist nicht zu empfehlen, da die letzten Reste sehr schwer durch Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$ zu entfernen sind. RUFF u. SCHILLER (*a. a. O.*, 334 u. 355); SCHILLER (*Dissert.*, 43). Dampft man die Lsg. der Tantalsäure in HFl fast bis zur Trockne ab, so bildet sich wenig einer in W. äußerst ll. kristallinischen Verb. von Tantalfluorid mit Tantalsäure, die beim Glühen viel Tantalfluorid als weißen Rauch abgibt und Ta_2O_5 zurückläßt. ROSE. Bei freiwilligem Verdunsten, dann bei 30°, bilden sich, neben am Rande der Schale entstehendem Tantalfluorid, in W. l. Kristalle („Acifluoride"), die an der Luft, schneller beim Erwärmen, unter Verlust von HFl und W. Tantalfluorid geben. BERZELIUS. Diese Kristalle entstehen nur, wenn die Säure noch Spuren

von Alkali- oder NH_4-Salzen enthält. Sorgfältig gereinigte Tantalsäure gibt beim Eindampfen der flußsauren Lsg. einen klaren dickfl. Rückstand, aus dem sich zuletzt ein weißer amorpher, in W. unl. Nd. abscheidet, der geringe Mengen Fl enthält. Dampft man den Rückstand wiederholt mit W. ein, so erhält man fluorfreie Tantalsäure, die beim Glühen quantitativ in Ta_2O_5 übergeht. SCHILLER (*Dissert.*, 44); RUFF u. SCHILLER (*a. a. O.*, 355). — MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 276) erhielt beim Verdunsten in der Leere zuerst eine weiße, amorphe, fast unl. M. von Tantaloxyfluorid, dann aus der sirupdicken Fl. undeutliche Kristallkörner von Tantalfluorid. — In der Lsg. der Tantalsäure in HFl bringt H_2SO_4 keinen Nd. hervor; erst bei starkem Einengen wird die Fl. etwas trübe, klärt sich aber bei weiterem Abdampfen. Beim Abdampfen der mit H_2SO_4 versetzten Lsg. verflüchtigt sich etwa 1% Tantalsäure als Fluorid. Beim Abdampfen der Alkalimetalltantalfluoride mit H_2SO_4 scheint kein Verlust an Tantal stattzufinden. [Vgl. a. S. 279 und unter Ta und K.] ROSE. Erhitzt man Kaliumtantalpentafluorid im Platinkolben zuerst mit konz. H_2SO_4, dann mit $KHSO_4$, so geht mit dem Gemisch von HFl und H_2SO_4 kein Ta über. SCHILLER (*Dissert.*, 45). — NH_3 fällt aus der Lsg. der Tantalsäure in HFl Ta gänzlich als voluminösen Nd. Bei Zusatz von überschüssigem NH_3 und Kochen löst sich nach dem Verdampfen des NH_3 alles. Dampft man zur Trockne und glüht, so verflüchtigt sich wegen des entstandenen NH_4Fl Tantal fast völlig. ROSE (*a. a. O.*, 481). — Es ist möglich, daß ein $(Ta_6Cl_6)Cl_2$ bzw. $(Ta_6Br_6)Br_2$ [S. 302 u. 305] entsprechendes Prod. aus $TaFl_5$ erhalten wird. K_2TaFl_7 wird nur zersetzt. W. H. CHAPIN (*Halide Bases of Tantalum, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1909**, 29).

b) $TaFl_5$. — Aus Ta und elementarem Fl wie bei $NbFl_5$ [S. 234]. H im Ta stört. Man schm. in diesem Falle vor der Verwendung Ta-Pulver (3 g), das mit Kopaivbalsam-Firnisöl (7 bis 10 Tropfen) zu einer plastischen M. durchgeknetet und zu einer Pastille geformt ist, in der Höhlung eines Graphitblocks unter Bedecken mit grobkörniger Elektrodenkohle im elektrischen Lichtbogen. Der schwach gelblich angelaufene König, der C aufgenommen hat, wird zu feinem schwarzen Pulver zerkleinert. Ausbeute von Roh-$TaFl_5$ 88.8%. Die Reinigung von etwas $PtFl_4$ geschieht durch langsame Sublimation in der Leere der Quecksilberpumpe aus einem 90° bis 100° heißen Schwefelsäurebad. O. RUFF mit E. SCHILLER (*Ber.* **42**, (1909) 494); E. SCHILLER (*Über Tantal- u. Niobpentafluorid, sowie über die Reindarst. der Tantal- u. Niobsäure, Dissert., Danzig* **1911**, 7). — 2. Man dest. auf $TaCl_5$ (30 g) in einem 200 ccm-Platinkolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler und Helm aus Pt, der durch Cu-Rohre und Stopfen mit einem Apparat zur Entw. von wasserfreiem HFl verbunden ist, unter Kühlung mit Eis-NaCl-Mischung und unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit (durch ein mit KFl beschicktes kupfernes Trockenrohr) wasserfreien HFl (50 bis 60 g), wobei die Rk. sich nur langsam vollzieht, kocht nach 1/2 Stunde das Gemisch etwa 2 Stunden am Rückflußkühler, bis in den HFl-Dämpfen kein HCl mehr nachzuweisen ist, dest. HFl ab, bis bei 100° Bad-Temp. lediglich noch etwas Äthylenchlorid an die Wandungen des Kühlers sublimiert, dest. das rückständige $TaFl_5$, das mit etwas Oxyd, vielleicht Oxyfluorid und etwas Äthylenchlorid verunreinigt ist, bei 300° bis 400° in der von RUFF u. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 675) angegebenen Weise unter Ausschluß von Feuchtigkeit und guter Kühlung in einen Platinfingertiegel und läßt darin erstarren. Ausbeute 15 g, d. h. 65%. Das $TaCl_5$ wird vorteilhaft mit CCl_4 [S. 303] dargestellt, da bei Verwendung von S_2Cl_2 Reste davon zurückbleiben, die bei der Fluorierung sehr stören. SCHILLER (*Dissert.*, 11); O. RUFF u. E. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 331).

Farblose stark lichtbrechende Kristalle (etwa 1/2 mm groß, unter vermindertem Druck sublimiert), wohl tetragonale Prismen mit einer Endfläche: wahrscheinlich {hko} und {001}, mit starker Doppelbrechung und gerader Auslöschung. RUFF mit SCHILLER; SCHILLER; RUFF u. SCHILLER. D.[15] 4.981, D.[19.5] 4.744, (Unterschiede wohl hauptsächlich wegen der verschieden langen Einw. des Toluols [s. unten]). Schmp. 96.8°. Sdp. bei 760 mm Druck 229.2° bis 229.5°. Dampfdruck [Best. mit dem n Cu ausgeführten Apparat von SMITH u. MENZIES (Beschreibung im Original)]:

Temp.	183°	198.5°	204°	212.5°	227.5°	228.9°
Hg-Druck in mm	368.2	447.3	485.8	540.8	720.8	753.7

— H, O, N, S, Br, J, As, Sb wirken bis über den Sdp. des $TaFl_5$ nicht.

Nach dem Abdampfen des Br hinterbleibt ein brauner Rückstand, der Br und Fl neben Ta enthält. Au, Ag, Cu, Fe, Al, Mg, Zn reagieren nicht. Sn und Pb werden in schwarzes Pulver verwandelt, wenn man $TaFl_5$-Dampf durch einen N-Strom bei etwa 250° 2 Stunden darüber leitet. SCHILLER (*Dissert.*, 18); RUFF u. SCHILLER. — H_2S reagiert nicht. — Hygroskopisch, zerfließt an der Luft. Ll. in Wasser. RUFF mit SCHILLER. Hydrolysiert, aber weniger als $TaCl_5$, $NbFl_5$ und VFl_5. G. VON HEVESY u. R. E. SLADE (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 1001). W. löst unter heftigem Zischen. Die Lsg. bleibt beim Kochen klar, gibt beim Eindampfen HFl ab; es hinterbleibt ein fluorhaltiges in W. unl. Oxyfluoridhydrat, das beim Glühen quantitativ in Ta_2O_5 übergeht. SCHILLER; RUFF u. SCHILLER. Aus der Lsg. fällen NH_3 und KOH fluorhaltige Tantalsäure, H_2SO_4 letztere erst beim Abrauchen. RUFF mit SCHILLER. — NH_3 und $(NH_4)_2S$ im Überschuß fällen quantitativ. — Alkalihydroxyde (40%ig) und Alkalikarbonate in konz. Lsg. bilden unter sehr heftiger Rk. das in W. und Lauge unl. Alkalifluoxyhydrat $(R_4Ta_4O_5Fl_{14})$; geringe Mengen $TaFl_5$ gehen dabei in Lsg., fallen beim Kochen jedoch wieder aus. Verd. Laugen fällen in der Kälte Tantalfluohydrat, in der Wärme ein Tantalhydroxyd, das noch 1 bis 2% Alkalifluorid enthält. Durch genaues Neutralisieren solcher Lsgg. in der Hitze läßt sich Ta_2O_5 neben Fl quantitativ bestimmen. — HNO_3 (rauchend und konz.) löst in der Kälte nicht so heftig wie W. Die Lsg. bleibt beim Verdünnen mit W. und beim Erwärmen (kurzem Kochen) klar. Bei längerem Erwärmen bildet sich ein fluorhaltiger Nd., der das Ta zum geringen Teil enthält. — H_2SO_4 (konz.) löst in der Kälte nur geringe Mengen; beim Erwärmen entweicht HFl, und $TaFl_5$ löst sich. — HCl löst unter schwacher Erwärmung. Beim Eindampfen der Lsg. mit HCl entweicht HFl erst mit den letzten Resten der Fl. — $KHFl_2$ (beim Zusammenschmelzen) und KFl (nur langsam durch Einw. von $TaFl_5$-Dampf bei 220° bis 230°) geben K_2TaFl_7 [s. dieses]. — KCl reagiert in der Kälte und Wärme nicht. — S_2Cl_2 löst in der Kälte einen kleinen Teil ohne sichtbare Rk. Nach dem Abdampfen der Lsg. treten farblose nadelförmige Kristalle auf, die Toluol unter stürmischer Gasentwicklung und Abscheidung von C zers., wahrscheinlich unter B. von Schwefelfluor-Verbb. — SCl_2 reagiert in der Kälte lebhaft unter Gasentwicklung, wobei $TaFl_5$ unter Selbsterwärmung voluminös und gallertartig wird. Das beim Erkalten mikrokristallinisch werdende Prod. reagiert mit Toluol wie das aus S_2Cl_2 erhaltene. SO_2Cl_2 löst in der Kälte leicht ohne sichtbare Rk. Nach dem Abdampfen bleibt ein weißer Rückstand, der Ta, S, Cl und Fl enthält. — PCl_3 verflüssigt sofort zu einer gelben Gallerte, entwickelt beim Erwärmen PFl_3. Nach dem Abdampfen bleibt ein gelber Rückstand aus $TaCl_5$ und Tantalsäure. — $POCl_3$ löst in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung sehr leicht und farblos. Nach dem Abdampfen bleibt ein in W. unl. Cl enthaltender Ta-Rückstand. — $TiCl_4$ reagiert bereits in der Kälte heftig unter Selbsterwärmung, löst in der Wärme. Beim Erkalten nadelförmige Kristalle. — $SiCl_4$ löst nur sehr wenig. In der Kälte Rotfärbung der Lsg. und des Rückstandes, der nach dem Abdampfen der Lsg. große blättrige Kristalle bildet. — $SnCl_4$ gibt in der Kälte keine sichtbare Rk., löst beim Erwärmen. Beim Erkalten Kristallisation. — $AsCl_3$ und $SbCl_5$ verhalten sich in der Kälte wie $SnCl_4$, geben beim Erwärmen eine weiße Gallerte. SCHILLER (*Dissert.*, 18); RUFF u. SCHILLER (*a. a. O.*, 334). — Glas zers. bei höherer Temp. schnell unter B. von Ta_2O_5 und $SiFl_4$. — Abs. A. löst schnell unter Erwärmung. Ae. reagiert in der Kälte sehr lebhaft und verflüssigt $TaFl_5$ unter teilweiser Abscheidung von Tantalsäure und Entw. von HFl. In Chloroform teilweise l.;

nach dem Erwärmen gallertartige Verschmierung. Toluol löst 0.132 %, verändert die Farbe, nach 15 Min. in Grün, nach weiteren 45 Min. in Rosa, und bildet bei höherer Temp. braune Zers.-Prodd. Paraffin verhält sich ähnlich. — CS_2 löst etwas in der Wärme. CCl_4 löst in der Kälte zuerst gelb, dann braun und verschmiert beim Erwärmen zu einer rotbraunen Fl. Die gelbe Lsg. enthält $TaFl_5$. Tetrachloräthan löst gelb. Bald Braun- und Schwarzfärbung. — Ll. in Eisessig und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. SCHILLER; RUFF u. SCHILLER. — Gibt *Doppelsalze* mit den Alkalifluoriden, sowie mit den Hydrofluoriden des Pyridins, Methylamins, Aethylamins, Triäthylamins und Chinolins. Die Verbb. wurden mit der Lsg. von Tantalsäure in wss. HFl erhalten. CL. W. BALKE (*Double Fluorides of Tantalum, Thesis Univ. of Pennsylvania* [ohne Jahr]).

			RUFF u. SCHILLER.		
	nach		(1)		(2)
Ta	65.6	65.0		65.1	65.62
Fl	34.4		34.1		34.40
$TaFl_5$	100.00				100.02

B. *Tantaloxyfluorid.* — Bildet sich beim Verdunsten einer Lsg. von Tantalsäure in HFl in der Leere [von Ta in h. HFl, Von HEVESY u. SLADE] als weiße amorphe fast unlösliche Masse. MARIGNAC. [S. a. S. 300.]

C. *Tantal, Fluor und Stickstoff.* a) *Ammoniumtantalfluoride.* α) $(NH_4)_2TaFl_7$. — Man versetzt HFl-Lsg. der Tantalsäure mit NH_3, bis eben ein bleibender Nd. entsteht und dampft ab. — Schuppige Kristalle. BERZELIUS. Dünne quadratische und oblonge tetragonale Blättchen oder abgeplattete Nadeln mit zugeschärften Rändern. a : c = 1 : 1.804. Dünne Täfelchen nach c {001}, am Rande o {101}. (101) : (001) = *61° 0'; (101) : 011) = 76° 24'. [Vgl. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 575).] Verliert bei 100° in der ersten Stunde nicht merklich an Gew.; nach längerer Zeit werden die Kristalle undurchsichtig unter stetigem Gewichtsverlust. Bei schnellem Erhitzen heftiges Dekrepitieren. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 272). Bei stärkerem Erhitzen sublimiert NH_4Fl mit einer Spur $TaFl_5$, während $TaFl_5$ zurückbleibt. BERZELIUS. Sehr ll. in W. Läßt sich unverändert umkristallisieren. Erwärmt man aber die Lsg. kurze Zeit, so trübt sie sich unter Abscheidung eines weißen Pulvers. [Vgl. bei K_2TaFl_7.] MARIGNAC.

			MARIGNAC.
$2NH_4$	36	10.26	10.41
Ta	182	51.85	51.85
7Fl	133	37.89	37.12
$(NH_4)_2TaFl_7$	351	100.00	99.37

β) $(NH_4)_3TaFl_8$. — Beim Konzentrieren einer Lsg., die $TaFl_5$ und überschüssiges NH_4Fl enthält. — Gef. 57.17 % Ta_2O_5 (ber. 57.33). BALKE (*Thesis*, 20); BALKE u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1154).

b) *Ammoniumtantaloxyfluoride.* α) $3NH_4Fl,TaOFl_3$. — Durch Auflösen von Tantalsäure in konz. wss. NH_4Fl. — Reguläre Oktaeder. Ll. in W. Die Lsg. trübt sich nach kurzer Zeit, schnell in der Wärme, und bildet beim Konzentrieren ein Gemenge mit a). A. JOLY (*Compt. rend.* **81**, (1875) 1266; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 160). [Vergleich mit $(NH_4)_3VO_2Fl_4$ bei A. PICCINI u. G. GIORGIS (*Atti dei Linc. Rend.* [4] **4**, (1888) I, 595).]

			Joly	
NH_4	14.75	14.76		13.39
Ta	49.73	49.38	49.73	49.10
O	4.37			
Fl	31.15	31.29		30.99
$(NH_4)_3TaOFl_6$	100.00			
Ta_2O_5	60.65	60.24	60.66	

β) $3NH_4Fl,TaOFl_3,HFl$. — Aus der Lsg. von α) bei Ggw. von überschüssiger HFl. — Gef. 14.02 % NH_4, 47.18 Ta, 4.71 HFl (ber. 13.99, 47.15, 5.18). Joly.

D. *Tantal, Fluor und Schwefel.* — Aus der Lsg. von $TaFl_5$ in S_2Cl_2 scheiden sich nach dem Abdampfen farblose Nadeln ab. Ein Prod. mit ähnlicher Rk. auf Toluol entsteht bei Einw. von SCl_2 auf $TaFl_5$. [Weiteres unter $TaFl_5$ (S. 300).] Schiller (*Dissert.*, 21); Ruff u. Schiller (*a. a. O.*, 336).

TANTAL UND CHLOR.

A. *Tantalchloride.* a) $TaCl_2,2H_2O$. — Die richtige Formel ist $(Ta_6Cl_{12})Cl_2$, $7H_2O$ [siehe b)], da Chabrié das At.-Gew. 183 für Ta statt 181 benutzte. W. H. Chapin (*Halide Bases of Tantalum, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton* (*Pa.*) **1909**, 4, 27; *J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 329). — Man erhitzt 15.2 g 3%ig. Na-Amalgam und 7.2 g $TaCl_5$ in einem Glasrohr in der Luftleere allmählich auf Rotglut, bringt die M. nach Erkalten in der Leere in HCl enthaltendes W., filtriert, konz. die dunkelgrüne Lsg. vorsichtig unter vermindertem Druck, wobei sie blasser wird, und trocknet die abgeschiedene Verb. über H_2SO_4. — Smaragdgrünes Pulver. L. in W. Bräunt sich an der Luft. Erhitzen auf Platinblech gibt Ta_2O_5. HNO_3 färbt rötlichbraun und bildet ein Oxychlorid, das durch Reduktion mit HCl und $SnCl_2$ in a) zurückverwandelt werden kann. Bromwasser wirkt auf die grüne Lsg. ähnlich. Die Lsg. scheidet beim Behandeln mit HNO_3 und NH_3 ein braunes Pulver aus. Chabrié (*Compt. rend.* **144**, (1907) 804).

b) $(Ta_6Cl_{12})Cl_2,7H_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie von Chabrié für a) angegeben. Unl. in verd. HCl. Gibt wie die Br-Verb. ein kristallinisches Hydroxyd, das aber unbeständig zu sein scheint. Chapin.

a)		Chabrié	b)		Chapin
Ta	63.1	63.83	Ta	63.58	63.80
Cl	24.4	23.85	Cl	29.03	29.40
H_2O	12.5	12.22	H_2O	7.37	7.20
$TaCl_2,2H_2O$	100.0	99.90	$Ta_6Cl_{14},7H_2O$	99.98	100.40

Chabrié hat wohl bei seiner Best. des H_2O in a) das Cl nicht zurückgehalten und so die von b) abweichenden Werte für Cl und H_2O gef., trotzdem der Wert von Ta auf Formel b) stimmt. Chapin.

c) $TaCl_5$. α) *Bildung und Darstellung.* — [S. a. S. 284]. — 1. Beim Erwärmen des Ta im Cl-Strome verbrennt es lebhaft unter B. eines dunkelgelben Dampfes, der sich zu gelblichweißem Mehl verdichtet. Berzelius. Im Cl-Strome wird Ta langsam bei 150°, stärker bei 200°, bei 250° unter Erglühen und Sublimation von c) angegriffen. Moissan (*Compt. rend.* **134**, (1902) 211; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 434). Man glüht ein Gemenge von Ta_2O_5 mit Kohle im trocknen Cl-Strome. Am besten wird Ta_2O_5 mit Zucker gemischt, bei Luftabschluß geglüht, die poröse kohlige M. in kleine Stücke zerbrochen, zum Glühen erhitzt und noch glühend in ein weites Glasrohr gefüllt. Man erhitzt zum Glühen, während völlig trockenes CO_2 hindurchstreicht, läßt im CO_2-Strom erkalten und ersetzt CO_2 durch trocknes Cl. Erst wenn alle Teile des Apparats mit Cl gefüllt sind, wird wieder im Cl-Strome bis zum Glühen erhitzt. Bei Anwendung von 5 g Ta_2O_5 darf die

Röhre nicht unter 15 mm im Durchmesser halten, denn das $TaCl_5$ häuft sich an der kälteren Stelle der Glasröhre, die der Kohlenmasse am nächsten ist, an, und darf von dieser durch Erhitzen nicht eher fortgetrieben werden, als bis sämtliches Ta in $TaCl_5$ verwandelt ist. Sonst bleibt beim Verflüchtigen eine geringe Menge Ta_2O_5 in blasigem Zustande zurück und setzt sich, so weit man auch bei einer bedeutenden Länge des Rohrs das $TaCl_5$ durch Erhitzen forttreibt, auf dem ganzen Wege ab. Enthält die Tantalsäure WO_3, so bildet sich gleichzeitig rotes Wolframoxychlorid, das etwas flüchtiger als $TaCl_5$, daher durch schwaches Erhitzen annähernd vom letzterem zu trennen ist. Enthält sie SnO_2, so bilden sich meist, bevor $TaCl_5$ sich zu verflüchtigen anfängt, gelbliche Tropfen von $SnCl_4$. H. ROSE u. WEBER (*Pogg.* **69**, (1846) 115; **90**, (1853) 458). — 2. Man erhitzt die ber. Mengen Ta_2O_5 und PCl_5 unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 8 Stunden auf 210° bis 245° im geschlossenen Rohr und dest. etwas $POCl_3$ und PCl_5 unter vermindertem Druck bei einer 245° nicht übersteigenden Temp. ab. Das Prod. enthält eine geringe Menge P, die bei Zers. mit W. in Lsg. geht. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 64). — 3. Man glüht Ta_2O_5 in einem Strome von [trockenem] CCl_4. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **104**, 111; *J. B.* **1887**, 380). Die Einw. findet, entgegen der Ansicht von DELAFONTAINE u. LINEBARGER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 532; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.*, 1059), schnell statt. Das Prod. kann gut von CCl_4 befreit und so rein erhalten werden. Wenn CCl_4 Spuren von Feuchtigkeit enthält, entsteht Ta_2O_5. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 202; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1393). Man arbeitet mit CCl_4 im Cl-Strom bei Rotglut. 25 g trocknes Ta_2O_5 (in drei Portionen) liefern so in mehreren Stunden 30 g $TaCl_5$ (etwa 75 % der Theorie), wobei nur die Temp. am Ende des Quarzrohrs geregelt werden muß, damit es sich nicht verstopft. Das Prod. wird in der Hälfte der Zeit wie nach (4) und bei niedrigerer Temp. erhalten, ist rein weiß, nicht gelb und schmierig, und nur durch wenig leicht flüchtiges Äthylenchlorid verunreinigt. E. SCHILLER (*Über Tantal- u. Niobpentafluorid, sowie über die Reindarst. der Tantal- u. der Niobsäure, Dissert., Danzig* **1911**, 11); O. RUFF u. E. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 330). — 4. Man erhitzt Ta_2O_5 im S_2Cl_2-Strom und dann in trocknem Cl. Wegen des höheren Sdp. vollzieht sich die Reinigung des $TaCl_5$ leichter als beim $NbCl_5$ [S. 237]. R. D. HALL (*Observations on the Metallic Acids, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1904**, 14; *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1243). Man läßt einen außerordentlich langsamen Cl-Strom durch k. S_2Cl_2 streichen und verfährt im übrigen wie bei $NbCl_5$ [S. 237]. Bei schnellerem Gasstrom wird zu viel $TaCl_5$ fortgeführt. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 566). Die Rk. verläuft, wenn sie gute Ausbeute liefern soll, sehr träge und erfordert eine hohe Temp. Das Prod. enthält, auch nach nochmaliger Sublimation, noch S_2Cl_2. SCHILLER (*Dissert.*, 10); RUFF u. SCHILLER.

β) *Eigenschaften.* — Rein gelb, etwas heller als $NbCl_5$, ROSE, BLOMSTRAND; blaßgelb, DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **64**, (1867) 294); hellgelbe, anscheinend amorphe pulverige Masse, PENNINGTON; lange orangegelbe Nadeln, MOISSAN; weiße Kristalle, schm. leicht zu einem gelblichen Öle. HALL. Sublimiert in trocknem Cl-Strom ohne Zers., ROSE, MOISSAN, auch in trocknem CO_2-Strom, BLOMSTRAND, kristallinisch, ROSE, in deutlichen Nadeln und Prismen. BLOMSTRAND. — Fängt bei 144° an sich zu verflüchtigen. H. ROSE. Außerordentlich flüchtig. BOURION. Schm. bei 221°, ROSE, bei 211.3°. DEVILLE u. TROOST. Siedet bei 241.6°, unter 753 mm Druck. $DD._{360}$ 12.8. DEVILLE u. TROOST. — H_2S zers. bei Glühhitze in HCl und TaS_2. H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 76, 587). — Zieht aus der Luft äußerst schnell Feuchtigkeit an, stößt dann Dämpfe von HCl aus, zerfließt aber nicht. Das frisch bereitete zischt bei Berührung mit W. und zerfällt damit in Tantalsäure und HCl, die zwar unter diesen Umständen keine Tantalsäure löst, jedoch damit eine opalisierende, auch nach dem Kochen schwer filtrierbare Fl. bildet. Wenig NH_3 scheidet schon

in der Kälte die Tantalsäure leicht und vollständig ab. — KOH-Lsg. löst beim Kochen teilweise, K_2CO_3-Lsg. nicht. — Konz. H_2SO_4 entwickelt ohne Erwärmung HCl und löst in der Kälte oder bei geringem Erwärmen zu einer nicht völlig klaren Fl., die sich beim Kochen stark trübt und beim Erkalten gerinnt. W. löst dann nur Spuren von Tantalsäure, beim Kochen fast nichts. — HCl löst in der Kälte zur trüben, nach längerer Zeit gelatinierenden Fl., die Kurkumapapier schwach bräunlich färbt. K. W. nimmt aus dieser Gallerte nur Spuren Tantalsäure auf, die auch beim Kochen aufgelöst bleiben. Sd. HCl löst unvollständig. Die Lsg. gelatiniert nicht beim Erkalten. Bei Zusatz von W. löst sich alles zur opalisierenden Fl., die beim Kochen nicht weiter getrübt wird. H_2SO_4 bringt in der Fl. nach einiger Zeit, auch in der Kälte, einen voluminösen Nd. hervor. H. Rose (*Pogg.* **69**, (1846) 120; **99**, (1856) 76). — Ll. in mit HCl gesättigtem A. und Eisessig. Weinland u. Storz (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 240, 243). — L. in abs. A. Die Lsg. wird auch beim Kochen nicht eher durch H_2SO_4 gefällt, als bis durch Zusatz von W. und Erhitzen der A. größtenteils entfernt ist. Bei Dest. der alkoh. Lsg. verflüchtigt sich bei 83° bis 85° A. nebst viel HCl, nicht aber Ta. Der zurückbleibende Sirup besteht wohl größtenteils aus Tantaläther. H. Rose (*Pogg.* **99**, (1856) 77). — Mit Alkalichloriden bildet $TaCl_5$ keine Doppelsalze.

	Berechnet von Hall	H. Rose	Deville u. Troost	Blomstrand	Hall	Bourion.
Ta	50.76	50.44 bis 48.74	51.25	50.09 bis 49.89	50.77	
5Cl	49.24	48.14 bis 51.65	48.75	49.00 bis 50.38	49.22	47.88
$TaCl_5$	100.00		100.00		99.99	

Das von Deville u. Troost analysierte Präparat wurde von Delafontaine aus wiederholt umkristallisiertem Kaliumtantalfluorid dargestellt und war vollständig niobfrei. — Zieht man von dem nach (2) erhaltenem Prod. etwas beigemengtes PCl_5 ab, so geben 0.6700 g 0.3389 g Ta (ber. 0.3391). Pennington. Bourion ber. 49.37 % Cl.

B. *Tantaloxychlorid und Verbindungen.* a) *Tantaloxychlorid* [?]. — Wird auch bei achtmaligem Überleiten von $TaCl_5$ über Ta_2O_5 nicht gebildet. Deville u. Troost.

b) *Verbindungen des Tantaloxychlorids. Chlorotantalate.* — Lassen sich ableiten von Pyrotantalsäure $H_4Ta_2O_7$, in der 4 At. O durch 8 At. Cl ersetzt sind. — 1. Fügt man zu der 10%ig. Lsg. von $TaCl_5$ in konz. wss. HCl Lsgg. der Chloride von Rb, Cs, Pyridin oder Chinolin in HCl, so scheiden sich (aus verdünnteren Lsgg. erst nach dem Einleiten von HCl) weiße Pulver ab, die sehr schwer von der Mutterlauge zu trennen sind. Die auf Thon trocken gewordenen Massen schmieren beim Fortnehmen wieder. Ihre wss. Lsg. liefert beim Kochen durch etwas NH_3 Tantalsäure und im Filtrat reichlich Cl'. Die durch Pyridin und Chinolin erhaltenen Prodd. geben beim Erhitzen mit wss. KOH Dämpfe von Pyridin und Chinolin ab. Läßt man die feucht gewordenen Körper auf dem Thon liegen, so zerfließen sie selbst im Exsikkator und geben schließlich hornartige Massen, die unl. in W. sind, aber an sd. W. HCl abgeben. Wäscht man die zuerst erhaltenen Abscheidungen durch Dekantieren mit starker HCl, HCl enthaltendem und schließlich reinem Ae., so erhält man nach dem Stehen in der Luftleere weiße, nicht verschmierende Pulver, die sich teilweise in W. lösen und Rk. auf Tantalsäure und Cl' geben. Verschiedene Analysen-Ergebnisse. Entweder Zers.-Prodd. oder von Anfang an Gemenge. — 2. Aus der Lsg. von $TaCl_5$ in alkoh. HCl [vgl. Chloroniobate (S. 241).] — Nach (2) mit Kristall-A. [Näheres unter Ta und C.] — Farblos. Werden an der Luft trübe unter Abgabe von HCl. Wasser zers. unter Abscheidung von Tantalsäure. L. (Gegensatz zu Nb) in verd. HCl; aus den Lsgg. wird Tantalsäure erst durch längeres Kochen gefällt. L. in Alkohol. Weinland u. Storz (*a. a. O.*, 229, 239).

C. *Tantal, Chlor, Fluor und Schwefel.* — Ein Ta, S, Fl und Cl enthaltendes Prod. entsteht bei Einw. von SO_2Cl_2 auf $TaFl_5$ [s. dieses (S. 300)]. Schiller (*Dissert.*, 21); Ruff u. Schiller (*a. a. O.*, 336).

TANTAL UND BROM.

A. *Tantalbromide.* — [Vgl. a. S. 284.] — a) $Ta_3Br_7, 3^1/_2H_2O$. *Bzw.* $(Ta_6Br_{12})Br_2,7H_2O$. — Man bringt die Mischung von 1 T. $TaBr_5$ mit 4 T. 3%ig. Na-Amalgam schnell in ein Hartglas-Verbrennungsrohr, saugt mit der Saugpumpe die Luft aus und erhitzt allmählich, schließlich zur Rotglut, läßt in der Leere völlig abkühlen, löst in mit HBr angesäuertem W., kocht auf, filtriert von den Neben-Prodd. ab, konz. die intensiv grüne Lsg. auf dem Wasserbad (wobei schleimige Ndd. abfiltriert werden), bis die Säure schließlich so konz. geworden ist, daß sie die Verb. als kristallinisches Pulver fällt (unter Hinterlassung einer gelblichen Fl.), filtriert, wäscht mit konz. HBr und trocknet auf dem Wasserbad. Ausbeute 15% der ber. Die Neben-Prodd., die den größten Teil des Ta enthalten, bestehen wohl aus niedrigeren Oxyden (naß bräunlich, nach dem Trocknen grau), die nach dem Glühen rein weißes Ta_2O_5 liefern. Umkristallisieren aus verd. HBr reinigt noch etwas. — W. H. Chapin (*Halide Bases of Ta, Thesis Univ. of Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1909**, 8; *J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 324). — Grünes kristallinisches Pulver; u. Mk. hexagonale Kristalle, oft stark glänzend; die größeren schwarz, zuweilen metallglänzend. Bei 100° geht nur etwas hygroskopische Feuchtigkeit fort; bei 120° erfolgt Zers., wobei ein großer Teil der Verb. unl. in W. wird. Bei 150° bis 250° wasserfrei. Ll. in W. zu einer stark grünen Fl. Eine 1 g in 100 ccm enthaltende Lsg. ist so stark gefärbt, daß eine 12 mm dicke Schicht undurchsichtig ist. Die Lsg., die Seide und Papier färbt, scheint an der Luft völlig beständig zu sein. Sdp.-Erhöhung in Propylalkohol (1 g in 16 g A.) 0.055° bzw. 0.059°, also Mol.-Gew. 1800 bzw. 1700, im Mitttel (mit Berücksichtigung der Dissoziation in Propylalkohol von etwa 15%) 2275 (theoretisch 2332). Gefrierpunktserniedrigung in W. (1 g in 16 g W). 0.162°, danach ber. Mol.-Gew. 720, also $^1/_3$ des theoretischen wegen der großen Dissoziation. NH_3 im Überschusse verändert in der Kälte die Farbe, fällt beim Erhitzen braunes Tantalhydroxyd. Einw. von NaOH und HCl bei den Verbb. $Ta_3(OH)Br_6,5H_2O$ [S. 307] und $Ta_3ClBr_6,3^1/_2H_2O$ [S. 308]. Br-W. entfärbt die Lsg.; SO_2 stellt die Farbe wieder her. $AgNO_3$ fällt in der Kälte von 14 Mol. Br zwei (gef. 7.02 bzw. 6.76% AgBr), sodaß 2 Mol. Br anders gebunden sind wie die übrigen. — Ll. in Alkoholen und in Pyridin. Letztere Lsg. und die in Methyl- und Äthylalkohol werden beim Kochen bald zers. — Gef. (aus W. umkrist.) 46.60% Ta, 48.06 Br, 5.46 H_2O, Summe 100.12 (ber. 46.58, 48.01, 5.41). Chapin.

b) $TaBr_3$(?). — Die wichtigsten Eigenschaften sind dieselben wie von a). Chapin. — Setzt sich bei der Reduktion von $TaBr_5$ durch H [s. unter c) (S. 306)] in der Röhre hinter dem Ta ab. — Grünliche, teilweise fast schwarze Haut. — L. in W. schön smaragdgrün. 3 bis 4 mg färben einige Hundert ccm W. intensiv. Äußerst verd. Lsgg. sind hellblau. Die grüne Lsg. färbt Seide waschecht. K. W. ionisiert wahrscheinlich nur sehr schwach. Denn NH_3 und $AgNO_3$ wirken in der Kälte wenig oder nicht. Beim Durchschicken von 15 Amp. erhält man nur 0.02 Volt. Die Lsg. scheidet bei der Elektrolyse an der Anode etwas Br ab und wird allmählich gelblichbraun (beim Kochen wieder grün); ist nach der Elektrolyse trübe. Die wss. Lsg. wird beim Kochen nicht zers., durch Bromwasser und HNO_3 entfärbt, durch H_2O_2 sehr langsam. Sie entfärbt verd. $KMnO_4$-Lsg. Die durch Bromwasser beseitigte grüne Farbe kehrt beim Kochen wieder. Verd. NH_3 in geringem Überschusse fällt aus der h. wss. Lsg. charakteristische braune Flocken, die von selbst allmählich, bei Zu-

satz von wenig HNO_3 zu der Lsg. fast sofort weiß werden. — L. in Methyl- und Äthylalkohol mit smaragdgrüner Farbe. Ae. löst nicht, scheint aber chemisch zu wirken; es entsteht allmählich eine bräunliche Lsg., die beim Kochen einen weißen Nd. fallen läßt. — Gef. 39.56 und 42.10% Ta, 51.51 Br (ber. 43.26, 56.74). W. K. van Haagen (*Tantalum and some of its Halides, Thesis, Univ. of Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1909**, 25).

c) $TaBr_5$. — 1. Ta-Stückchen werden von Br, das durch CO_2 darüber geführt wird, bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen. In beträchtlicher Hitze wird das Ta erst nach geraumer Zeit trübe, und es sublimieren hellgelbe längliche Blättchen. Van Haagen (*Thesis*, 19). — 2. Man leitet gasförmiges Brom über ein stark rotglühendes Gemenge von Ta_2O_5 und Kohle, nachdem die Luft zuvor durch CO_2 entfernt ist, und befreit das braune Prod. von überschüssigem Br durch Erwärmen in CO_2. H. Rose (*Pogg.* **99**, (1856) 87). Man arbeitet mit stark geglühtem Ta_2O_5 in inniger Mischung mit überschüssiger reiner Kohle in einem mit Br-Dampf beladenen CO_2-Strom. Die Zuckerkohle wird, um die letzten Spuren höherer Kohlenwasserstoffe, die später im Br-Strome HBr entwickeln würden, zu zers., stark in einem Strome von reinem Br erhitzt. Man nimmt ein inniges Gemisch gleicher Gew.-Mengen von Kohle und von vorher stark erhitztem Ta_2O_5 und vertreibt die Luft und jede Spur Feuchtigkeit durch vorheriges Erhitzen des Gemenges im CO_2-Strom auf volle Rotglut. Außerdem muß P_2O_5 als letztes Trockenmittel für das luftfreie CO_2 und eine hohe Temp. während des Überleitens des Br angewendet werden. Das Prod. sollte von Zeit zu Zeit geschm. werden, damit sich die Verbrennungsröhre nicht verstopft. So erhält man leicht eine Ausbeute von 70% der theoretischen. Man sublimiert das Prod. (dreimal) in einer CO_2-Atm. W. K. van Haagen (*Thesis*, 5 u. 30; *J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 729). Man arbeitet mit Zuckerkohle bei Rotglut. Das (reine und absolut trockene) CO_2 geht vorher durch $NaHCO_3$ (zwecks Entfernung von Spuren von HCl), dann durch H_2SO_4 (zwecks Befreiung von W.), dann über eine auf Rotglut erhitzte Cu-Spirale (zur Entfernung von O) und endlich zu einem System von U-Röhren: entweder durch Br und dann durch ein P_2O_5-Rohr, oder durch das letztere allein. [Weitere Einzelheiten (mit Abbildungen), auch über die Reinigung des Prod. durch Destillation in der Leere im Original.] W. H. Chapin u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1499). — Gelb, flüchtig, sehr ähnlich dem $TaCl_5$. Rose. Gelbe verflochtene längliche Lamellen, in der Röhre eisblumenähnlich in schönen verästelten Formen. Bei der Sublimation in H kleine dicke Kristalle, sodaß $TaBr_5$ vielleicht dimorph ist. Beim schnellen Abkühlen der Schmelze feines kristallinisches Pulver von fast schwefelgelber Färbung, bei langsamer dem $K_2Cr_2O_7$ in der Farbe ähnelnde Masse. D. (des dreimal umsublimierten, in Toluol) 4.67. Schm. bei etwa 240° zu einer durchsichtigen rötlichen Fl. Sublimiert vorher. Sdp. etwa 320°. Der gelbe Dampf erinnert etwas an Cl. Kann in H sublimiert werden, doch tritt bei zu hohen Tempp. eine teilweise Reduktion zu Metall ein, auch zu a). Leitet man (*Thesis*, 21) ein Gemisch von $TaBr_5$-Dampf und H durch den rotglühenden Teil eines Glasrohrs, so bedeckt sich dieser sehr bald mit einem Metallspiegel. Das Ta enthält außer H etwas Bromid, das auch durch Digerieren mit starker HNO_3 nicht völlig zu entfernen ist. Am wichtigsten und schwierigsten scheint die richtige Regelung der Temp. zu sein. Die Ausbeute ist klein. — Ag reduziert den Dampf nicht zu einem niederen Bromid. Mehrfache Dest. in starkem Strome von HJ-Gas führt in TaJ_5 [S. 308] über. Macht bei Dest. durch KJO_3 Jod frei. AgFl reagiert (*Thesis*, 16) schon beim bloßen Mischen, beim Erwärmen oft unter Entflammung. Tantalfluorid entsteht nicht (eher vielleicht bei Verwendung von Arsen- oder Antimonfluoriden). Vielleicht bildet sich ein Doppelsalz. Raucht stark an der Luft. Van Haagen. — W. zers. in ungel. bleibende weiße Tantalsäure und eine farblose Lsg. von HBr. Rose. Die Kristalle werden heftig unter Zischen zers., die geschm. und erstarrte M. langsam. Van Haagen. Zur völligen Entfernung des Br aus der Tantalsäure muß zum Schluß, wenn das meiste ausgetrieben ist, HNO_3 in kleinen An-

teilen zugegeben werden. CHAPIN u. SMITH (*a. a. O.*, 1501). — Ll. in absol. Methyl- oder Äthylalkohol, unter so starker Wärmeentwicklung, daß der A. gewöhnlich ins Sieden gerät, zu einer gelben, bald farblos werdenden Fl. Wasser begünstigt die Entfärbung und gibt keinen Nd. Ll. in C_2H_5Br unter Erwärmung zu einer roten, an der Luft stark dampfenden, beim Abkühlen oder Verdunsten im Vakuumexsikkator goldgelbe Kristalle abscheidenden Lsg. VAN HAAGEN.

	nach	(1)		VAN HAAGEN (2, α)	(2, β)	(2, γ)
Ta	31.39	31.86	31.73	32.21	32.03	31.79
Br	68.61	68.56		68.70	68.68	68.38
$TaBr_5$	100.00	100.42		100.91	100.71	100.17

(2, α) war nicht, (2, β) in CO_2-Atm. umsublimiert, (2, γ) außerdem in H sublimiert worden. VAN HAAGEN. — Hält hartnäckig freies Br fest, H. ROSE; ist nach einmaligem Umdestillieren in CO_2 frei davon. VAN HAAGEN.

B. *Tantaloxybromid und Verbindungen.* a) *Tantaloxybromid.* $TaOBr_3$. — 1. Ein Tantaloxybromid konnte bei der Sublimation von $TaBr_5$ nicht beobachtet werden. VAN HAAGEN. — 2. Bildet sich vielleicht in geringer Menge beim Erhitzen von Ta_2O_5 in einer HBr-Atmosphäre. CHAPIN u. SMITH (*a. a. O.*, 1498). — 3. Bildet sich bei der Dest. von $TaBr_5$ in ganz geringen Mengen. — Äußerst leichtes federiges Prod. — Gef. 51.4% Ta_2O_5 (ber. 50.7). CHAPIN u. SMITH (*a. a. O.*, 1501).

b) *Tantalhydroxybromid.* $Ta_3(OH)Br_6,5H_2O$. *Bzw.* $(Ta_6Br_{12})(OH)_2,10H_2O$. *Bromotantalhydroxyd.* — Man behandelt 1 Mol. $(Ta_6Br_{12})Br_2,7H_2O$ [A, a)] in 20 ccm W. mit 2 Mol. NaOH in h. Lsg. [mit der äq. Menge NaOH in 0.1 n.-Lsg. in der Kälte (*Thesis*, 23], filtriert, saugt ab, wäscht mit Ae. und trocknet im Exsikkator. Die zurück bleibende Lsg. ist fast farblos. — Dunkelgrüne metallglänzende mkr. dünne hexagonale Platten. Unter 100° an der Luft beständig. Auf dem Wasserbade zers., wobei ein Teil unl. wird, ein anderer sich in A, a) zurück verwandelt. Wird bei etwa 250° wasserfrei; verliert die (OH)-Gruppen bei schätzungsweise 500°. Nur wl. in W., l. in A., unl. in Ae. Nicht völlig l. in NH_3. Ll. in Säuren [s. a. unter c)]. Einw. von HJ s. bei Verb. $(Ta_6Br_{12})J_2,7H_2O$ [S. 308]. CHAPIN (*a. a. O.*, 23, bzw. 328).

			CHAPIN	
6Ta	1086	48.05	48.10	48.40
12Br	960	42.48	42.19	42.27
O	16	0.70		
$11H_2O$	198	8.76	8.8	
$Ta_6Br_{12}(OH)_2,10H_2O$	2260	99.99		

[Analysen nur in der *Thesis*.)

c) *Bromotantalate.* — Verbb. von $TaOBr_3$ sind wie die Chlorotantalate [S. 304] nicht darstellbar, weil $TaOBr_3$ auf A. wirkt unter B. von Tantalsäure und Äthylbromid. WEINLAND u. STORZ. — Die Lsgg. von B, b) in Säuren geben unzweifelhaft Salze. Überschüssige HNO_3 und HFl liefern zunächst grüne Lsgg., zers. aber nach einiger Zeit völlig. CHAPIN (*Thesis*, 27).

C. *Tantalpentoxyd mit Bromwasserstoff.* (?) — Eine solche Verb. ist wahrscheinlich die dünne weiße flüchtige, anscheinend in $TaBr_5$ lösliche Haut, die bei dem Umsublimieren des $TaBr_5$ hinterbleibt. HBr kann gebildet worden sein aus Br und Spuren von unzers. Kohlenwasserstoffen, welche die zur Darst. des $TaBr_5$ benutzte Kohle noch enthielt. VAN HAAGEN (*Thesis*, 32).

D. *Tantalsulfatbromid.* — Man setzt B, b) mit Ag_2SO_4 um. — Kristallinisch. Anscheinend beständig. CHAPIN (*Thesis*, 27).

E. *Tantalchlorbromid.* $Ta_3ClBr_6, 3^1/_2H_2O$. *Bzw.* $(Ta_6Br_{12})Cl_2, 7H_2O$. *Bromotantalchlorid.* — 1. Man löst B,b) in HCl. — 2. Man verdampft eine Lsg. von $(Ta_6Br_{12})Br_2,7H_2O$ [A, a)] mit HCl. Es werden nur 2 Mol. Br durch Cl ersetzt (gef. 3.90% Verlust, ber. 3.85) auch bei Anwendung von konz. HCl. — 3. Man nimmt das bei Reduktion von $TaBr_5$ mit Na-Amalgam entstehende Prod. [s. unter A, a)] mit HCl auf. Verdampft man viermal mit konz. HCl zur Trockne, so wird das Br im Radikal nicht ersetzt. — Aussehen und allgemeine Eigenschaften weichen wenig von A, a) ab. CHAPIN (*a. a. O.* 25, bzw. 328).

			CHAPIN nach (2)	(3)
6Ta	1086.0	48.41		48.40
12Br	960.0	42.80		42.79
2Cl	70.9	3.16	3.26	
$7H_2O$	126.0	5.62		
$(Ta_6Br_{12})Cl_2,7H_2O$	2242.9	99.99		

[Analysen nur in der *Thesis.*]

TANTAL UND JOD.

A. *Tantalpentajodid.* TaJ_5. — 1. Ta und J vereinigen sich nicht, wenn das grob gepulverte Metall mit überschüssigem Jod 8 Stunden auf 280° im geschlossenen Rohr erhitzt wird. VAN HAAGEN (*Thesis,* 10). Jod wirkt auf ein Gemenge von Ta_2O_5 und Kohle auch bei erhöhter Temp. nicht ein. Beim Zusammenschmelzen von Ta und J sublimiert das Jod. Die letzten Spuren lassen sich dem unveränderten Metalle durch A. entziehen. H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 593). Auch MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 211) konnte so die Verb. nicht erhalten. — 2. Bei Dest. von $TaBr_5$ über körniges AgJ wurde freies J gefunden, doch stammte es wohl von einer Verunreinigung des AgJ mit $AgJO_3$ her: $7TaBr_5 + 5AgJO_3 = TaJ_5 + 3Ta_2O_5 + 5AgBr + 15Br_2$. Das freie Br wirkte dann wieder auf TaJ_5 und bildete $TaBr_5$ zurück. VAN HAAGEN. — 3. Man dest. $TaBr_5$ (etwa 3 g) in einem starken Strom von wasserfreiem HJ-Gas so langsam wie irgend möglich (etwa 4 Stunden). Der HJ wird vorteilhaft in demselben Rohre durch Überleiten eines Gemisches von Joddampf und H über platinierten Asbest, der auf dunkle Rotglut erhitzt ist, erzeugt. [Einzelheiten im Original.] Vielleicht läßt sich $TaBr_5$ mit Vorteil durch $TaCl_5$ ersetzen. — Bräunlich schwarze, nach Sublimation fast schwarze, etwas jodähnliche Lamellen. Schm. zu einer dunkelbraunen Fl. Die Schmelze erstarrt zu schwärzlichen harten kristallinischen schweren Massen mit ziemlichem Metallglanz und Irisieren. Der Dampf ist bromähnlich. Läßt sich in CO_2 ohne Zers. dest. Zers. sich etwas beim Stehen. Gleicht dem $TaBr_5$ [S. 306] in seinem Verhalten gegen feuchte Luft und Wasser. Letzeres zers. aber langsamer. W. K. VAN HAAGEN (*Thesis,* 12; *J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 731). — Na-Amalgam führt nicht in ein niederes Jodid über; es hinterbleibt Ta_2O_5. CHAPIN (*Thesis,* 28).

		VAN HAAGEN (3, α)	(3, β)	
Ta	22.37	22.98	22.62	22.51
J	77.63		77.27	77.35
TaJ_5	100.00		99.89	99.86

(3, α) das nach der Darst. (3) erhaltene Prod.; (3, β) nach nochmaliger Sublimation in Jodwasserstoff. VAN HAAGEN.

B. *Tantaloxyjodid*[?]. — Wurde bei allmählichem Erhitzen von TaJ_5 in einem Strome trockener Luft nicht beobachtet. VAN HAAGEN.

C. *Tantalbromjodid.* $Ta_3Br_6J, 3^1/_2H_2O$. *Bzw.* $(Ta_6Br_{12})J_2, 7H_2O$. *Bromotantaljodid.* — Man löst $Ta_3(OH)Br_6, 5H_2O$ in HJ und krist. um. W. H. CHAPIN (*Thesis,* 26; *J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 329). — Ziemlich lange hexagonale

Prismen mit oft trichterförmig gestalteten Enden. Glänzender als Ta_3Br_7, $3^1/_2H_2O$ und als $TaClBr_6,3^1/_2H_2O$.

			Chapin	
6Ta	1086	44.76		45.04
12Br	960	39.57		39.73
2J	254	10.47	10.49	
$7H_2O$	126	5.19		
$(Ta_6Br_{12})J_2,7H_2O$	2426	99.99		

[Analysen nur in der *Thesis.*]

TANTAL UND BOR.

A. *Tantalborid.* — Vgl. Härte des Ta [S. 280].

B. *Tantalborat.* — Die Schmelze von Ta_2O_5 mit Borax gibt ein farbloses, in k. W. äußerst wl. Glas. L. Weiss u. M. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 83).

TANTAL UND KOHLENSTOFF.

A. *Tantalkarbide.* a) *Mit verschiedenem Gehalt an Kohlenstoff.* — — Das von Moissan durch Reduktion von Ta_2O_5 mit C dargestellte Metall [s. S. 277] enthält Kohlenstoff und ist entweder Karbid oder ein Gemenge eines solchen mit Tantal. Von Bolton. Gef. 0.5; 0.66; 1.1, 1.8 und 2.5% Kohlenstoff. Moissan. — Ta, das mehr als 1% C enthält, nimmt noch Hammereindrücke auf, läßt sich auch schwach walzen, ist aber doch sehr spröde und nicht zu Draht ziehbar. Bei $^1/_2$% C ist es durchaus nicht so brüchig, wie Moissan bei seinem Prod. beschreibt, sondern läßt sich, wenn richtig geschm., noch zu Draht von 0.1 mm Querschnitt ausziehen. Spuren von C machen Ta härter, ohne seine Duktilität und Brauchbarkeit als elektrischer Leuchtkörper zu schädigen. Von Bolton (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 47, 51). [Vgl. S. 280.] — Aus schwarzem TaN [S. 295] erhält man im Kohlentiegel bei der Temp. des schm. Stahls teilweise ein Karbid mit 3.93% Kohlenstoff. A. Joly (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 149). [Vgl. C, b).]

b) TaC. — Man erhitzt ein Gemenge von 6 T. Ta_2O_5, 1 T. geschm. Na_2CO_3 und 1 T. Zuckerkohle im Kohletiegel auf die Schmelz-Temp. des Ni. — Gelbe stark glänzende lange sehr feine Nadeln. Brennt nur schwer in O. — Gef. 93.71 bzw. 94.00% Ta (ber. 93.82). Joly (*a. a. O.*, 148).

B. *Tantaloxalsäure.* — Es gelang, die Verb. $5K_2O,Ta_2O_5,10C_2O_3$ [S. 315] darzustellen. — Ist schwächer komplex als Nioboxalsäure [S. 244]. Durch Hydrolyse ist Tantalsäure zu erhalten. [Einmal gelungen; die Bedingungen konnten nicht wieder gef. werden.] Verd. Lsgg. werden durch NH_3 vollständig gefällt (Unterschied von Nb); aber bei Ggw. von Nb_2O_5 wird dieses gänzlich mit niedergerissen. F. Russ (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 90). — Darst. und Eigenschaften wie bei Nioboxalsäure [S. 244]. L. Weiss u. M. Landecker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 70).

C. *Tantalnitridkarbide.* a) *Unrein.* — Beim Glühen von Ta_2O_5 in Cyan bis zur Gewichtskonstanz bildet sich ein braunes Pulver, von dem 100 T. 100.99 bis 101.03 T. Ta_2O_5 liefern. Es enthält jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach noch sehr viel freies Ta_2O_5. — Leitet die Elektrizität nicht. Liefert beim Schmelzen mit KOH reichlich NH_3, beim Glühen an der Luft ohne Feuererscheinung weißes Ta_2O_5, beim Glühen mit CuO Stickstoff und CO_2, dem Vol. nach mehr von ersterem. H. Rose (*Pogg.* **100**, (1857) 146).

b) TaN,9TaC(?) *oder Gemenge.* — Durch heftiges Weißglühen von Ta_2O_5 mit Na_2CO_3 und C oder von einem alkaliarmen Alkalitantalat im Kohletiegel. — Messinggelb. — Gef. 93.43 u. 93.40% Ta, 5.84 C, 0.73 N (aus der Differenz) (ber. 93.72, 5.58, 0.70). — Ist, wie die Niob-Verb. [S. 245], ein Gemenge von Tantalnitrid und Tantalkarbid. Ein gleiches Gemenge wird [vgl. unter A.] durch Erhitzen von

Tantalnitrid mit C auf Stahlschmelzhitze erhalten. A. JOLY (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 506; *Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 148).

D. *Verbindungen von Tantalhalogeniden mit organischen Basen.* D[1]. *Von Tantalfluorid.* a) *Mit Pyridinfluorhydrat.* α) $C_5H_5N.HFl,TaFl_5$. — Durch zweimaliges Umkristallisieren von β) aus starker HFl. — Lange dünne Nadeln. — Gef. 4.03% N, 58.98 Ta_2O_5, 30.02 Fl (ber. 3.71, 59.16, 30.24). CL. W. BALKE (*Double Fluorides of Ta, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton* (*Pa.*), 19); CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1154.

β) $3C_5H_5N.HFl,2TaFl_5,2H_2O$. — Man konz. eine Mischung von Pyridinfluorhydrat und $TaFl_5$ in schwach saurer Lsg. auf dem Wasserbade, läßt abkühlen und krist. aus wenig HFl enthaltendem W. um. — Hexagonale Rhomboeder. [Kristallographische Einzelheiten im Original.] Riecht trocken stark nach Pyridin. Verliert an der Luft leicht den Glanz und wird weiß und undurchsichtig. Frische Kristalle sind l. in W. (viel mehr in h. als in k.), Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin und h. Nitrobenzol; unl. in Benzol. BALKE (*Thesis*, 17); BALKE u. SMITH.

			BALKE u. SMITH	
15C	180	20.25	20.43	20.16
22H	22	2.47	2.17	2.24
3N	42	4.72	4.77	4.75
2Ta	366	41.17	41.23	41.39
13Fl	247	27.78	27.55	27.43
2O	32	3.60		
$3C_5H_5N.HFl,2TaFl_5,2H_2O$	889	99.99		

b) *Mit anderen Basen.* — Ähnlich a, β) wurden kristallinische Verbb. mit *Chinolin*, *Methylamin*, *Äthylamin* und *Triäthylamin* erhalten. [Nähere Angaben fehlen noch.] BALKE (*Thesis*, 20); BALKE u. SMITH.

D[2]. *Von Tantaloxychlorid.* a) *Mit Pyridinchlorhydrat.* α) $3C_5H_5N.HCl,2TaOCl_3,2C_2H_5OH$. — Entsteht nach β), wenn die Lsgg. nicht völlig wasserfrei sind. Auf 1 Mol. $TaCl_5$ 1 bis 10 Mol. Pyridin. Wird am leichtesten und häufigsten erhalten. — Feine farblose perlmutterglänzende unregelmäßige Blättchen. WEINLAND u. STORZ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 241).

β) $2C_5H_5N.HCl,TaOCl_3,2C_2H_5OH$. — Man fügt in absol. alkoh. HCl [s. a. S. 304] zu 1 Mol. $TaCl_5$ 10 Mol. Pyridin, bringt die Lsg. sogleich in den Exsikkator und trocknet die Verb. $^1/_2$ Stunde darin. Es muß jede Spur W. ausgeschlossen werden. — Farblose schmale, leicht zersetzliche Täfelchen. WEINLAND u. STORZ.

	α) Berechnet	WEINLAND u. STORZ Gefunden		β) Berechnet	WEINLAND u. STORZ Gefunden
Ta	34.6	34.5	35.2	28.9	29.3
Cl	30.5	29.7	29.4	28.3	28.6

γ) $4C_5H_5N.HCl,Ta_2O_3Cl_4$. — Man bringt [wie auf S. 241] $TaCl_5$ und Pyridin (1 : 10 Mol.) zusammen und konz. auf dem Wasserbade bis zum halben Vol. Der W.-Dampf trübt die Lsg. stark und veranlaßt schließlich flockige Ausscheidung, die im Exsikkator nach einigen Tagen kristallinisch wird. — Farblose kleine sechsseitige Säulchen, teilweise mit aufgesetzter Pyramide. Wird schnell trübe und undurchsichtig. WEINLAND u. STORZ.

	Berechnet	WEINLAND u. STORZ Gefunden	
C_5H_5N	31.2	31.3	31.2
Ta	35.7	35.8	35.4
Cl	28.0	27.1	25.0

b) *Mit Chinolinchlorhydrat.* $2C_9H_7N.HCl,TaOCl_3,2C_2H_5OH$. — Man setzt zu einer Lsg. von 10% $TaCl_5$ (1 Mol.) in alkoh. HCl [vgl. S. 304] eine alkoh.-chlorwasserstoffsaure Lsg. von Chinolin (1 bis 5 Mol.), läßt im Exsikkator kristallisieren und trocknet 2 bis 3 Stunden [sonst Zers.] im Exsikkator. — Farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln. Zers. sich beim Aufbewahren unter Verlust von HCl und C_2H_5OH. L. in A. und in verd. HCl. WEINLAND u. STORZ.

	Berechnet	WEINLAND u. STORZ Gefunden	
C	36.3		37.3
N	3.86		4.4
Ta	24.9	25.5	24.8
Cl	24.4	24.2	23.7

c) *Mit Pyridin- bzw. Chinolinchlorhydrat und Essigsäure* (?). — Setzt man zur Lsg. von $TaCl_5$ in mit HCl gesättigtem Eisessig eine Lsg. von Pyridin bzw. Chinolin in HCl-saurem Eisessig, so erhält man sofort kompakte nichtkristallinische Ndd., die chlorierte Tantalate enthalten, aber keine Gewähr für Einheitlichkeit bieten. WEINLAND u. STORZ (*a. a. O.*, 243).

TANTAL UND KALIUM.

I. Tantal, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumtantalate.* A[1]. *Allgemeines.* — Beim Schmelzen von Ta mit KOH bildet sich ein Kaliumtantalat unter Entw. von H [vgl. a. S. 284]. MOISSAN. Ta_2O_5 läßt sich mit KOH zusammenschmelzen zu einer bei überschüssigem Ta_2O_5 undurchsichtigen, bei überschüssigem KOH glasähnlichen M., die völlig l. in W. ist. Unl. in k. K_2CO_3-Lsg. BERZELIUS; l. nach allen Verhältnissen in wss. KOH oder K_2CO_3. ROSE (*Pogg.* **101**, (1857) 11). Ta_2O_5 treibt aus schm., nicht aus wss. K_2CO_3 das CO_2 aus. Beim Schmelzen von 100 T. Ta_2O_5 mit überschüssigem K_2CO_3 über der Argand'schen Weingeistlampe und dem Gebläse entweichen 32.7 bis 33.1 T. CO_2 (ber. für $10K_2O,3Ta_2O_5$: 33.03). H. ROSE. Tantalsäure ist l. in wss. KOH. BERZELIUS.

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) $3K_2O,7Ta_2O_5$. — Bei wiederholtem Glühen von d) mit NH_4Cl und Ausziehen mit W. als Rückstand. — Gef. 8.32% K_2O, 91.68 Ta_2O_5 (ber. 8.57, 91.43). H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 559).

b) $K_2O,2Ta_2O_5,3H_2O$. *Oder* $2K_2O,3Ta_2O_5,6H_2O$. — Vgl. die Angaben unter d). — Man weicht die aus Ta_2O_5 und K_2CO_3 erhaltene Schmelze mit k. W. auf und leitet in das noch klare Filtrat CO_2. — Das noch feuchte ist l. in sd. KOH zur trüben Fl. — Gef. 11.8 bis 10.1% K_2O, 81.9 bis 83.6 Ta_2O_5, 7.1 bis 5.9 H_2O (ber. für $K_2O,2Ta_2O_5,3H_2O$: 9.1, 85.7, 5.2; für $2K_2O,3Ta_2O_5,6H_2O$: 11.6, 82.8, 6.6, RAMMELSBERG). H. ROSE.

c) K_2O,Ta_2O_5. — Glüht man d) längere Zeit für sich, MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 259), oder mit $(NH_4)_2CO_3$, H. ROSE, so geht mit W. 1/4 des K in Lsg. MARIGNAC. Der Rückstand ist die Verb. — Gef. 18.44% K_2O, 80 Ta_2O_5 (ber. 17.47, 82.53). H. ROSE.

d) $4K_2O,3Ta_2O_5,16H_2O$. — 1. Man schm. Ta_2O_5 im Silbertiegel mit 2 bis 3 T. natriumfreiem KOH, zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus, wobei kaum ein Rückstand bleibt, und läßt die geklärte Fl. in der Leere verdunsten. MARIGNAC. H. ROSE (*a. a. O.*, 551) erhielt anscheinend dasselbe Salz, aber nicht kristallinisch, durch Ausziehen der Schmelze mit A. (wobei sich keine Tantalsäure löste), Lösen des Rückstandes in W., Filtrieren und Einengen der klaren Fl., bis sie zu einem Brei erstarrte, der nach

dem Abtropfen zwischen Papier gepreßt wurde. — 2. Man schm. Ta_2O_5 mit 4 bis 5 T. K_2CO_3 bei möglichst hoher Temp., weicht die Schmelze in wenig sd. W. auf, läßt sie unter einer Glocke neben W. abtropfen, wobei K_2CO_3 zerfließt, löst den Rückstand in W., filtriert, um etwas saures Salz zu entfernen, und läßt das Filtrat in der Leere verdunsten. Zuletzt bilden sich auch Kristalle von K_2CO_3, die leicht zu erkennen und mechanisch zu trennen sind. MARIGNAC. Nach dem Schmelzen von Ta_2O_5 mit überschüssigem K_2CO_3 über einer Argand'schen Spirituslampe mit Gebläse bleibt beim Behandeln mit W. der größte Teil des Ta_2O_5 als saures Salz zurück. Das Filtrat scheidet beim Stehen und beim sehr gelinden Abdampfen saures Salz ab. Zuletzt erhält man Kristalle, die Kaliumtantalat und -karbonat enthalten und nicht durch wenig W. zu trennen sind. Sie lösen sich klar in Wasser. ROSE. — Klare glänzende luftbeständige Kristalle. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7164 : 1 : 0.5475. β = 95° 19'. Kombination von c {001}, b {010}, m {110}, q {021}, ω {11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°0'; (110) : (001) = *85°40'; ($\bar{1}$11) : (001) = *45°15'; (11$\bar{1}$) : (010) = 65°34'; (021) : 001) = 47°30'. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 861).] — Zers. sich teilweise bei 100° in saures Salz und KOH. Nach längerem Glühen zieht W. $^1/_4$ des K aus und hinterläßt c). MARIGNAC. So auch nach dem Erhitzen mit $(NH_4)_2CO_3$. H. ROSE. [Übergang in a) s. bei diesem.] — Löst sich unzers. in mäßig w. W. und kristallisiert in der Leere wieder, jedoch weniger schön. Beim Kochen oder Verdunsten an der Luft trübt sich die Lsg. unter Abscheidung saurer Salze. MARIGNAC. Je länger man kocht, desto mehr K geht in Lsg. So fand H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 559) in einem bei 100° getrockneten sauren Salze, erhalten durch Kochen der nach (2) dargestellten CO_2 enthaltenden Verb., 11.14% K_2O, 81.62 Ta_2O_5, 7.25 H_2O (ber. für $2K_2O, 3Ta_2O_5, 6H_2O$: 11.55, 81.82, 6.63. RAMMELSBERG). Bei längerem Kochen wurden Prodd. mit 10.0 bis 9.3% K_2O, 83.6 bis 84.3 Ta_2O_5, 6.2 bis 5.8 H_2O erhalten, folglich von der Zus. der Verb. b). Ein anderes Salz, das durch Ausziehen der KOH-Schmelze mit A. und Kochen des Rückstands mit erneutem W., bis letzteres kein Ta mehr enthielt, dargestellt war, enthielt bei 100° 8.05% K_2O und 84.7 Ta_2O_5. H. ROSE. — L. in wss. KOH [s. a. oben]. W. E. VON JOHN (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2040).

			MARIGNAC		H. ROSE		HERMANN
$4K_2O$	376	18.84	19.53	18.85	20.97	20.07	19.25
$3Ta_2O_5$	1332	66.73	65.60	65.73	66.34	65.36	65.44
$16H_2O$	288	14.43					15.31
$4K_2O,3Ta_2O_5,16H_2O$	1996	100.00					100.00

Das von ROSE analysierte Salz war amorph und enthielt etwas K_2CO_3. — HERMANN (*J. prakt. Chem.* **114**, (1872) 82).

B. *Kaliumpertantalat.* K_3TaO_8. a) *Wasserfrei.* — Man fügt zu der Lsg. von 20 g KOH (in Stangen) in etwa 250 ccm 3%ig. H_2O_2 so lange Tantalsäure, wie sie sich noch löst, filtriert und läßt an einem kühlen Ort über Nacht stehen. — Fast weiße schwere harte Kristalle. Bei gewöhnlicher Temp. beständig. Langsam l. in W. Die Lsg. entwickelt beim Kochen O; gibt mit wss. $BaCl_2$, $SrCl_2$ oder $CaCl_2$ flockige Ndd. Konz. H_2SO_4 zers. das trockne explosionsartig. CL. W. BALKE (*Double Fluorides of Ta, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton* (*Pa.*), 21); CL. W. BALKE u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1156).

b) *Mit $^1/_2$ Mol. H_2O.* — Durch Schmelzen von 1 g Ta_2O_5 mit 2 bis 3 g KOH im Silbertiegel und Behandeln der Schmelze wie bei $K_4Nb_2O_{11},3H_2O$. [S. 250]. — Zeigt dieselben Eigenschaften wie letzteres. Besitzt 4 akt. O-Atome: Konstitution $(KO.O)_3Ta = O_2$. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 340).

a)			BALKE u. SMITH		b) Berechnet	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY Gefunden		
K_2O	141.5	33.02	32.83	32.99	32.34	32.84		32.80
Ta_2O_5	223	52.04	52.01	51.78	50.91	51.17		50.66
O (akt.)	64	14.94	14.92	14.97	14.67	14.61	14.72	14.44
K_3TaO_8	428.5	100.00	99.76	99.74				

II. Tantal, Kalium und Stickstoff bzw. Schwefel. A. *Ammoniumkaliumtantalat.* — Entsteht wie das Ammoniumtantalat [S. 295], aber aus Kaliumtantalat. — Dem Ammoniumsalz ähnlich. — Gef. nach dem Waschen mit k. W.: 2.01 % $(NH_4)_2O$, 1.41 K_2O, 90.85 Ta_2O_5, 5.28 H_2O; mit h. W.: 2.03% K_2O, 89.82 Ta_2O_5. H. ROSE (*Pogg.* **102**, (1857) 58).

B. *Kaliumtantalatsulfat.* — Durch Schmelzen von Ta_2O_5 mit $KHSO_4$. — W. zers. unter Abscheidung von Tantalsäure. BERZELIUS.

III. Tantal, Kalium und Halogene. A. *Kaliumtantalfluoride.* a) KFl,HFl,$TaFl_5$(?). — Entsteht durch Umkristallisieren von b) unter Zusatz von Tantalfluorid nicht. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 267). — 1. Man fügt zu der w. Lsg. von b), noch ehe Kristalle angeschossen sind, HFl. — 2. Man übersättigt die sd. Lsg. von Kaliumtantalat mit HFl. — Beim Erkalten in feinen und kurzen Nadeln. Verhält sich gegen W., H_2SO_4 und Kaliumpyrosulfat wie b). — Gef. 63% Ta_2O_5 (ber. 62.50). BERZELIUS.

b) 2KFl,$TaFl_5$. — Vgl. hierzu S. 202 ff. und die Nachträge. — 1. Man setzt zu der w. Lsg. von Tantalsäure in HFl wss. KOH, bis eben ein Nd. entsteht, und läßt erkalten. BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 6). Man löst Tantalsäure (aus $(Ta_6Br_{12})Br_2,7H_2O$ durch Schmelzen mit $KHSO_4$ und Aufkochen mit W.) in HFl, setzt die ber. Menge K_2CO_3 zu und krist. die Verb. dreimal mit Abzentrifugieren um. W. H. CHAPIN (*Halide Bases of Ta, Thesis Univ. of Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1909**, 10). — 2. Man digeriert Tantalsäure, die durch Schmelzen mit $KHSO_4$ und Waschen mit W., dann mit NH_3, schließlich wieder mit W. erhalten ist, mit KFl-Lsg. bis fast zur vollständigen Lsg., filtriert durch ein kleines, auf einem silbernen Trichter liegendes Filter und dampft bei sehr gelinder Wärme bis zur Kristallisation ab. H. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 488). — 3. Aus 2KFl,TaO_2Fl_3,H_2O [S. 315] durch konz. HFl. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 24).

Schuppen. BERZELIUS. Sehr kleine luftbeständige [glänzende, CHAPIN] dünne Nadeln, ROSE; bei sorgfältigem zweimaligem Umkristallisieren aus schwach mit HFl angesäuertem Wasser. PICCINI. Rhombisch. Isomorph mit K_2NbFl_7. a : b : c = 0.6682 : 1 : 0.4610. Dünne Nadeln von m{110}, b{010} mit q{011}. (110) : (1$\bar{1}$1) = *67°30′; (011) : (010) = 65°15′; (011) : (110) = 76°33′. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 267). D. 4.56, TOPSÖE; 5.24. HINRICHSEN u. SAHLBOOM (*Ber.* **39**, 2600; *C.-B.* **1906** II, 1388). Mikroskopische Kristalle zeigen nach BEHRENES (*Mikrochem. Anal., Hamburg u. Leipzig* **1895**, 104) schwache, positive Doppelbrechung. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 575.] — Gibt beim Aufbewahren HFl ab, weshalb es nicht in Glasgefäßen gehalten werden kann. Dekrepitiert beim Erhitzen im Platintiegel und schm. zu einer farblosen Flüssigkeit. BALKE (*Thesis*, 12); BALKE u. SMITH (*a. a. O.*, 1150). Schmilzt leicht und raucht dabei. Nach einigem Glühen im Platinlöffel wird das Salz unschmelzbar und blau. ROSE. Diese Farbenänderung tritt nicht ein. E. SCHILLER (*Über Tantal- u. Niobpentafluorid, sowie üb. die Reindarst. der Tantal- u. Niobsäure, Dissert. Danzig* **1911**, 45). Wird es im Platintiegel stark befeuchtet, dann erhitzt, so schm. es nach dem Verdampfen des W. nicht, wird aber beim Glühen noch blau und dann schwer und unvollkommen wieder weiß, sowohl durch längeres Glühen an der Luft, wie durch Erhitzen mit HNO_3 und mit konz. H_2SO_4 oder durch Schmelzen mit $KClO_3$ oder $KHSO_4$. Der geglühte blaue Rückstand bläut

nach dem Befeuchten mit W. rotes Lackmuspapier stark, während die Kristalle selbst das befeuchtete Lackmuspapier stark röten. H. ROSE. Zers. sich nicht beim Weißglühen in Platingefäßen, selbst nicht beim Glühen mit $K_2S_2O_7$, aus dem nur der Überschuß an SO_3 verflüchtigt wird. H. ROSE; MARIGNAC. K zers. unter Feuererscheinung in Ta und KFl. BERZELIUS.

Langsam, aber vollständig l. in k. W., viel leichter in h., BERZELIUS, wenig HFl enthaltendem Wasser, BALKE u. SMITH; in reinem unter Abscheidung von Oxyfluorid. BALKE (*Thesis*, 12). Bei Ggw. von sehr wenig HFl löst sich 1 T. in 200 T. W. von 15°, bei etwas mehr HFl in 150 bis 160 T. MARIGNAC. Löslichkeit der bei 120° getrockneten Verb. nach dreistündigem Schütteln bei konstanter Temp. mit den entsprechenden Lsgg. von HFl, KFl oder von beiden zusammen:

	$TaFl_5$	KFl	HFl	Bodenkörper	Schüttelversuch mit:	Temp.
		Konz. %				
1	0.25	0.12	0.029	$K_xTa_yO_zFl_u + K_2TaFl_7$	H_2O	18°
2	0.10	4.79	0.074	„	4.77% KFl	18°
3	0.09	6.73	0.015	„	7.35% KFl	16°
4	1.33	0.56	4.47	K_2TaFl_7	4.47% HFl	18°
5	1.24	0.52	4.2	„	4.2 % HFl	18.5°
6	5.35	2.25	24.3	„	24.3 % HFl	18°
7	0.036	21.93	10.44	„	10.44% HFl, 21.92% KFl	18°
8	2.18	1.69	0.85	$K_xTa_yO_zFl_u + K_2TaFl_7$	H_2O	85°
9	0.96	5.27	1.17	„	4.77% KFl	85°
10	5.73	2.41	4.47	K_2TaFl_7	4.47% HFl	90°
11	6.00	2.52	4.2	„	4.2 % HFl	90°
12	10.91	4.59	24.3	„	24.3 % HFl	90°
13	1.18	22.42	10.44	„	10.44% HFl, 21.92% KFl	90°

Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Konz. an KFl und mit sinkender an HFl (s. Vers. 1 bis 7, 11 bis 13). Sie nimmt außerordenlich zu mit steigender Temp. (von 18° bis 85° etwa um den vierfachen Betrag; s. Vers. 4 bis 5, 10 bis 11). Der Bodenkörper $K_xTa_yO_zFl_u$ in Vers. 1 bis 3 entsteht aus K_2TaFl_7 durch Abspaltung von HFl und hat eine von der Konzentration der über ihm stehenden Lsg. abhängige Zus., die sich derjenigen von $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ [s. d) auf S. 315] um so mehr nähert, je häufiger er mit frischem W. ausgekocht wird. SCHILLER (*Dissert.*, 34); O. RUFF u. E. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 342). — Die wss. Lsg. rötet Lackmus stark, ROSE, und zers. sich beim Kochen, unter Abscheidung eines weißen, an Ta reicheren Pulvers, BERZELIUS, unter Abscheidung von Verb. B, d), MARIGNAC, BALKE u. SMITH; auch bei Ggw. von wenig HFl noch. M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 48). [Vgl. a. oben unter der Tabelle.] Die Elektrolyse der Lsg. gibt etwas Tantalsäure. PENNINGTON. Überschüssige NaOH-Lsg. fällt Tantalsäure, unl. im Überschuß von NaOH, zum Unterschied von Niob. HERMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, (1872) 81). — Weitere Rkk. der Lsg. s. auf S. 287. — Wasserhaltige H_2SO_4 entwickelt HFl, BERZELIUS; auch beim Abdampfen zur Trockne entweicht kein $TaFl_5$. H. ROSE; MARIGNAC.

	Berechnet von MARIGNAC		BERZELIUS			H. ROSE			MARIGNAC (Mittel)	HERMANN
2K	78	19.85	19.29	19.60	19.74	20.57	20.65	17.30	19.85	20.20
Ta	182	46.31	47.12	46.89	46.16	43.85	43.28	44.93	46.39	44.96
7Fl	133	33.84							33.42	54.84
K_2TaFl_7	393	100.00							99.66	

HERMANN fand in einem andern Präparat von demselben Aussehen und gleichen Eigenschaften aus Tatantalit: 20.95% K, 42.09 Ta, 36.96 Fl und betrachtet daher die Verb. als $5KFl,TaFl_5$. [Vgl. S. 294.] — PICCINI findet 46.13% Ta (ber. 46.33). — Gef. 44.32% K_2SO_4, 56.40 Ta_2O_5 (ber. 44.46, 56.32). CHAPIN.

B. *Kaliumtantaloxyfluoride.* a) $KFl,TaOFl_3$. — S. unter d).

b) $2KFl,TaOFl_3$. — S. die Angaben auf S. 206.

c) $3KFl,TaOFl_3$ (?). — Man fügt zu h. Lsg. von Tantalsäure in stark überschüssigem NH_4Fl, die durch langes Kochen konz. ist, in kleinen Anteilen K_2CO_3 bis zu fast völliger Sättigung und läßt erkalten. — Voluminöse durchsichtige reguläre Oktaeder. Wird mit W. sofort undurchsichtig und löst sich (bei etwas höherer Temp.) nur unter Hinterlassung eines voluminösen amorphen, an Ta_2O_5 reichen Rückstands. A. JOLY (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 162). [Analysen fehlen.]

d) $4KFl,Ta_2O_5,2TaFl_5$. — Nach KRÜSS u. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 1690) $KFl,TaOFl_3$. — Scheidet sich als pulvriger Nd. ab bei längerem Kochen der Lsg. von A, b). MARIGNAC; BALKE u. SMITH. [S. a. unter A, b).] Das Filtrat enthält noch unzers. Kaliumtantalfluorid nebst $KHFl_2$. Erst wiederholtes Kochen mit mehr W. scheidet sämtliches Tantal als Oxyfluorid ab. — Unl. in sd. W., ll. in HFl unter B. von K_2TaFl_7. Zuletzt bleibt eine sirupartige Mutterlauge. Die B. der Verb. B, d) läßt die kleinste Menge Ta in Kaliumnioboxyfluorid erkennen. MARIGNAC.

			MARIGNAC	
4K	156	12.68	12.87	11.54
4Ta	728	59.19	59.10	61.46
5O	80	6.50		
14Fl	266	21.63		
$4KFl,Ta_2O_5,2TaFl_5$	1230	100.00		

C. *Kaliumtantalperoxyfluorid.* $2KFl,TaO_2Fl_3,H_2O$. — 1. Man löst unter Erwärmen K_2TaFl_7 in 4%ig. H_2O_2-Lsg., die mit HFl schwach angesäuert ist, und läßt erkalten. PICCINI (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 24). — 2. Durch Lösen von K_2TaFl_7 in h. verd. wss. HFl und Versetzen der Lsg. mit dem gleichen Vol. 3%ig. H_2O_2. BALKE (*Thesis*, 12); BALKE u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1150). — Nach dem Umkristallisieren aus wenig H_2O_2 und HFl enthaltendem W. schöne kristallinische Blättchen. BALKE; BALKE u. SMITH; PICCINI. Bei 100° entweicht H_2O, bei höherer Temp. O, unter Zurücklassung eines in W. unl., in verd. HFl l. Rückstandes. PICCINI. Ll. in W. Aus der Lsg. scheidet NH_3 keine Tantalsäure aus, wohl aber entsteht ein Nd. bei Zusatz von Alkohol. BALKE u. SMITH. Konz. HFl zers. zu K_2TaFl_7 und H_2O_2. Die schwefelsaure Lsg. reduziert $KMnO_4$. PICCINI.

	Berechnet von BALKE u. SMITH		BALKE u. SMITH	PICCINI
2K	78	19.21	19.56	18.83
Ta	183	45.07	44.87	44.55 (Mittel)
O	16	3.94		
O (akt.)	16	3.99	3.96	3.78
5Fl	95	23.40	23.76	23.82
H_2O	18	4.44	4.24	4.30 (Mittel)
$2KFl,TaO_2Fl_3,H_2O$	406	100.00		

IV. Tantal, Kalium und Kohlenstoff. *Kaliumtantaloxalat.* $5K_2O,Ta_2O_5,10C_2O_3$. — Verfährt man entsprechend wie bei $3K_2O,Nb_2O_5,6C_2O_3,4H_2O$ [S. 255], so bleibt eine dieser Zus. entsprechende Verb. in Lsg. F. RUSS (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1901) 90).

TANTAL UND RUBIDIUM.

A. *Rubidiumtantalat.* $4Rb_2O,3Ta_2O_5,14H_2O$. — Man schm. 15 g Ta_2O_5 mit 25 g Rb_2CO_3, löst die Schmelze in wenig w. W. und läßt erkalten. — Farblose durchsichtige monokline pyramidale Kristalle a:b:c = 0.8822:1:1.0510; β = 95°58′. Kombination o{111}, $\omega\{11\bar{1}\}$, untergeordnet: a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, n{210}. (110):(100) = 41°16′; (210):(100) = 23°41′; (111):(001) = 54°34½′; (111):(110) = 30°56½′; (111):(100) = 48°5½′; $(111):(1\bar{1}1)$ = *65°15′; $(11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1})$ = *70°42′; (111):$(\bar{1}11)$ = *78°55′. Isomorph mit dem entsprechenden Niobsalz [S. 256]. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1666).

		Balke u. Smith
Rb_2O	31.99	31.38
Ta_2O_5	57.23	57.50
H_2O	10.78	10.88
$4Rb_2O,3Ta_2O_5,14H_2O$	100.00	99.76

B. *Rubidiumpertantalat.* Rb_3TaO_8. — Man setzt zu einer Lsg. von 4 g der Verb. A. und 10 g Rb_2CO_3 einen Überschuß von H_2O_2, fällt mit A., wäscht mit A. und Ae. und trocknet an der Luft. — Kristallinisches Pulver. In W. weniger l. als Rb_3NbO_8 [S. 256]. Balke u. Smith.

		Balke u. Smith
Rb_2O	49.43	
Ta_2O_5	39.23	38.01
O	11.28	11.61
Rb_3TaO_8	99.94	

C. *Rubidiumtantalfluoride.* a) $Rb_3Ta_2Fl_{13}$ (?). — Bei mehrmaligem Umkristallisieren von b). — Körnig. — Konnte nicht rein erhalten werden. — Gef. 50.0% Ta_2O_5 (ber. 51.3). Balke (*Thesis*, 15); Balke u. Smith.

b) Rb_2TaFl_7. — Man fügt zu einer wenig überschüssiges HFl enthaltenden Lsg. von $TaFl_5$ wss. RbFl [in geringem Überschuß, M. E. Pennington (*Derivatives of Columbium and Tantalum, Thesis, Univ. of Pennsylvania* **1895**, 27)] und krist. aus HFl enthaltendem W. um. — Feine weiße Nadeln. Löslicher als das Kaliumsalz (1 : 40 T.). Beim Erhitzen der nicht mit HFl versetzten Lsg. entsteht ein weißer feiner Niederschlag. M. E. Pennington (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 58); Balke (*Thesis*, 14); Balke, Pennington u. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1150).

	Berechnet	Pennington Gefunden
RbFl	42.95	43.05
Ta_2O_5	45.65	45.75

			Balke, Pennington u. Smith		
2RbFl	209	42.91	43.26		42.90
$TaFl_5$	278	57.09	57.05	57.01	56.93
$2RbFl,TaFl_5$	478	100.00	100.31		99.83

D. *Rubidiumtantalperoxyfluorid.* $2RbFl,TaO_2Fl_3,H_2O$. — Man löst Verb. C, b) in verd. H_2O_2, konz. die Lsg. und krist. aus HFl und H_2O_2 enthaltendem W. um. — Weiße dünne Blättchen. Balke u. Smith.

	Berechnet	Balke u. Smith Gefunden
Rb	34.27	34.17
Ta	36.67	36.86
O (akt.)	3.21	3.13
Fl	19.04	19.25
H_2O	3.60	3.76

TANTAL UND CÄSIUM.

A. *Cäsiumtantalate.* a) $7Cs_2O,6Ta_2O_5,38H_2O$. — Aus der wss. Lsg. von b) durch Fällen mit Alkohol. Balke u. Smith.

b) $4Cs_2O,3Ta_2O_5,14H_2O$. — Man schm. 1 T. Ta_2O_5 mit 2 T. Cs_2CO_3, löst die Schmelze in wenig h. W. und läßt abkühlen. — Monokline Kristalle, isomorph mit $4Cs_2O,3Nb_2O_5,14H_2O$ [S. 258]. Balke u. Smith.

a)		Balke u. Smith
Cs_2O	37.01	36.97
Ta_2O_5	50.17	50.20
H_2O	12.82	12.81
$7Cs_2O,6Ta_2O_5,38H_2O$	100.00	99.98

b)		Balke u. Smith
Cs_2O	41.50	41.11
Ta_2O_5	49.23	49.16
H_2O	9.27	9.57
$4Cs_2O,3Ta_2O_5,14H_2O$	100.00	99.84

B. *Cäsiumpertantalat.* Cs_3TaO_8. — Entsteht analog dem Rb-Salz. Balke u. Smith.

		Balke u. Smith
Cs_2O	59.58	59.18
Ta_2O_5	31.41	32.27
O	9.01	9.09
Cs_3TaO_8	100.00	100.54

C. *Cäsiumtantalfluoride.* a) $CsTaFl_6$. — 1. Man bringt die ber. Mengen beider Fluoride in gel. Form zusammen und krist. aus ziemlich starker HFl um. — 2. Durch zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren von b) aus konz. HFl. — 3. Man läßt eine Mischung von CsFl mit einem großen Überschuß von wss. $TaFl_5$ kristallisieren. — Glänzende rhomboedrische Kristalle. Trigonal. $\alpha = 95^0 40'$ (a : c = 1 : 1.0467). r{100} mit Kantenabstumpfung von d{110} und a{10$\bar{1}$}. (100) : (010) = *83° 42²/₃′; (110) : (101) = 53° 13′. [Vgl. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 580.] Cl. W. Balke (*Thesis,* 15; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1151).

			Balke		
			nach (1)		(3)
CsFl	152	35.35	35.37	35.31	35.19
$TaFl_5$	278	64.65	64.59	64.22	64.43
$CsFl,TaFl_5$	430	100.00	99.96	99.53	99.62

b) Cs_2TaFl_7. — Man krist. ein Gemenge von $TaFl_5$ mit einem Überschuß von CsFl aus einer schwach HFl-haltigen Lsg. — Kleine Nadeln; löslicher als K_2TaFl_7 [S. 314]. Läßt sich unverändert nicht aus W. umkristallisieren [s. a)]. Balke.

			Balke	
2CsFl	304	52.23	51.95	52.03
$TaFl_5$	278	47.77	47.40	47.52
$2CsFl,TaFl_5$	582	100.00	99.35	99.55

c) $Cs_{15}TaFl_{20}$. — Man setzt eine Lsg. von CsOH in HFl zu einer von Ta_2O_5 in HFl und trocknet an der Luft. — Weiße Nadeln. Bei 125° kein Gewichtsverlust. Nicht ll. in W. Die wss. Lsg. wird beim Eindampfen auf dem Wasserbade nicht zers.; ist also sehr viel beständiger als das K- und Rb-Salz. — Gef. 89.28% CsFl, 8.48 Ta_2O_5 (ber. 89.12, 8.68). Pennington.

TANTAL UND LITHIUM.

Lithiumtantalfluorid. $LiTaFl_6,2H_2O$. — Man setzt zur Lsg. von 40 g Ta_2O_5 in konz. HFl 10 g Li_2CO_3, engt die klare Lsg. auf dem Wasserbade ein, läßt abkühlen und krist. aus konz. HFl um. — Farblose, monoklin

prismatische Kristalle. a : b : c = 0.5703 : 1 : 1.6235; $\beta = 92^0\,14'$. Kombination von r{101}, ρ{10$\bar{1}$}, q{011}, c{001}, untergeordnet k{012}. (011) : (001) = *58°21′; (101) : (001) = *68°40′; (101) : (10$\bar{1}$) = *38°41′; (012) : (001) = 39°3′; (101) : (011) = 78°59½′; (10$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$) = 81°. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 581).] Verliert an der Luft allmählich den Glanz. BALKE (*a. a. O.*, 6, bzw. 1143).

			BALKE
LiFl	26	7.65	7.82
$TaFl_5$	278	81.76	80.98
$2H_2O$	36	10.59	10.80
$LiFl,TaFl_5,2H_2O$	340	100.00	99.60

TANTAL UND NATRIUM.

A. *Natriumtantalate.* A[1]. *Allgemeines.* — Geglühtes Ta_2O_5 oder Tantalsäure verbinden sich bei Rotglut mit schm. NaOH unter lebhafter Lichterscheinung, bei geringerer Hitze ohne solche. Das gebildete Natriumtantalat löst sich nicht in der Schmelze. — Beim Zusammenschmelzen von Ta_2O_5 mit Na_2CO_3 wird CO_2 ausgetrieben (obwohl schwieriger als aus K_2CO_3), je nach der Temp. und Dauer des Erhitzens in sehr wechselnder Menge. Die von ROSE ausgeführten Bestt. zeigen einen Verlust von 17 bis 40 T. CO_2 auf 100 T. Ta_2O_5, wobei zu beachten ist, daß Na_2CO_3 für sich schon etwas CO_2 über dem Gebläse verliert. Erst nach langem und starkem Erhitzen ist die Schmelze auch nach dem Erkalten durchsichtig. — Die Einw. von Ta_2O_5 auf Na_2CO_3 beim Schmelzen ist viel geringer als die entsprechende Wrkg. von Nb_2O_5. Der Gewichtsverlust durch vertriebenes CO_2, abzüglich des allein durch die Wärme ausgetriebenen, beträgt nach 2 Stunden 20 Minuten Erhitzung über dem Bunsenbrenner bei einem Gasdruck von 32 mm 28.67 %, bezogen auf 100 T. CO_2, nach 2 Stunden bei 42 mm 28.87, vor dem Lötrohr nach 10 Minuten 30.00 (ber. für die B. von $3Na_2O.Ta_2O_5$ 29.72). A. JOLY (*Ann. sc. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 168).

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) *Sauer.* α) *Von nicht näher angegebener Formel.* — Beim Schmelzen der Tantalsäure mit 6 T. $KHSO_4$, Auswaschen und Trocknen der Tantalschwefelsäure, längeren Behandeln mit k. NaOH-Lsg. und Waschen mit h. W. (wobei viel Tantalsäure in Lsg. geht), bleibt ein Rückstand, der auf 2.23 % Na_2O 97.77 % Ta_2O_5 enthält und entweder ein sehr saures Salz oder ein Gemenge ist. OESTEN (*Pogg.* **100**, (1857) 340). — Bei sehr langem Auswaschen von b) (nach (2) dargestellt) mit k. W. blieb einmal ein Rückstand, der, bei 100° getrocknet, 7.11 % Na_2O, 93.10 Ta_2O_5, 0.22 H_2O enthielt. H. ROSE (*Pogg.* **101**, (1857) 39).

β) $2Na_2O,7Ta_2O_5,10H_2O$. — [Wasserfreies s. unter c).] — 1. Man leitet in die wss. Lsg. von c) CO_2 und trocknet den nach längerer Zeit entstehenden voluminösen Nd. bei 100°. — 2. H_2S wirkt ähnlich, aber weit schneller. — Hellgelbe, sehr harte Stücke, gepulvert weiß. — Gef. nach (1) 3.83 % Na_2O, 91.34 Ta_2O_5, 5.49 H_2O; nach (2) 2.63 Na_2O, 91.13 Ta_2O_5, 6.57 H_2O (ber. 3.6, 91.1, 5.3). H. ROSE.

γ) $5Na_2O,6Ta_2O_5,12H_2O$. — [S. unter c).]

b) *Normal.* Na_2O,Ta_2O_5. — [Mit 2 Mol. H_2O s. unten und unter c).] — 1. Man glüht c) für sich, MARIGNAC, oder mit $(NH_4)_2CO_3$ und zieht mit W. aus. — 2. Man dampft c) mit NaOH ein, wäscht mit W. und glüht den Rückstand. — 3. Man versetzt die wss. Lsg. von c) mit demselben Vol. A., wäscht mit starkem A., glüht und wäscht unter Zusatz von einigen Tropfen $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. aus. Sonst läuft die Fl. milchig durch. Behandelt man das mit A. gewaschene, nicht geglühte, sondern bei 100° getrocknete Salz mit viel W., so scheidet sich natriumfreie Tantalsäure ab. Wird das Filtrat von dieser Tantalsäure eingedampft und geglüht, so zieht W. aus dem Rückstande Na_2CO_3 aus und hinterläßt einen Rückstand, der wieder aus b) besteht (gef. 13.08 % Na_2O, 88.78 Ta_2O_5). — 4. Man schm. 1 T. Tantalsäure mit 2 T. Na_2CO_3, zieht das überschüssige Na_2CO_3 mit W. aus, wäscht den Rückstand mit h. W., trocknet und glüht. Wird nach Entfernung des überschüssigen

Na_2CO_3 mit h. W. gewaschen und das Waschwasser eingeengt, so setzt sich beim Erkalten eine flockig voluminöse M. ab, die nach dem Waschen mit k. W. und Trocknen bei 100° dasselbe Salz, nur gewässert, darstellt (gef. 11.12% Na_2O, 81.60 Ta_2O_5, 7.38 H_2O; ber. 11.44, 81.92, 6.64). [Vgl. a. unten.] H. ROSE (*a. a. O.*, 12).

			H. ROSE						
		nach	(1)	(2)	(3)	(4)	(4)	(4)
Na_2O	62	12.25	13.72	13.92	13.40	11.80	13.08	11.66
Ta_2O_5	444	87.75	85.67	86.44	87.12	88.25	86.92	88.34
Na_2O,Ta_2O_5	506	100.00	99.39	100.36	100.52	100.05	100.00	100.00

(2) enthielt vor dem Glühen bei 100° getrocknet 12.91% Na_2O, 78.97 bis 80.18 Ta_2O_5, 7.64 bis 7.24 H_2O; (3) unter denselben Umständen 13.71% Na_2O, 79.77 Ta_2O_5, 6.81 H_2O (beides etwa der Formel $Na_2O,Ta_2O_5,2H_2O$ entsprechend). (4) enthielt vor dem Glühen bei 100° getrocknet 1.7 und 1.37% H_2O. H. ROSE.

c) $4Na_2O,3Ta_2O_5,25H_2O$. — 5[4 Mol.] H_2O sind wohl Konstitutionswasser [s. Verhalten beim Erhitzen]. E. WEDEKIND u. W. MAASS (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 2315). [Konstitutionsformeln im Original.] [Vgl. a. unter d).] — 1. Man schm. 1 T. Ta_2O_5 mit 2 T. NaOH, entzieht der Schmelze mit W. das überschüssige NaOH, wobei keine Tantalsäure gel. wird, löst den Rückstand in h. W. und läßt erkalten. Nie große Kristalle. H. ROSE (*a. a. O.*, 12). Man wäscht den Rückstand mit W., bis das Waschwasser, in Berührung mit der filtrierten NaOH-Lsg., sich eben zu trüben anfängt [vgl. (2)], löst den Rückstand in sd. W., filtriert sd. und läßt erkalten. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 265). Auf diese Weise entstehen keine deutlichen Kristalle, weil zur guten Kristallisation ein kleiner Überschuß von NaOH zugegen sein muß. ROSE. Die Kristalle werden von einem leichten Pulver des sauren Salzes durch Schlämmen getrennt und nach dem Trocknen an der Luft gesiebt, um die größten Kristalle zu erhalten. MARIGNAC. — 2. Man verfährt wie nach (1), schichtet aber die klare Lsg. des Salzes und die NaOH-Lsg. übereinander, wäscht die Kristalle zuerst mit schwächerem, dann mit starkem A., bis die Wasch-Fl. Lackmus nicht mehr bläut, und trocknet in der Leere über H_2SO_4. Dieses Prod. ist u. Mk. ausgezeichnet kristallinisch. Man kann auch mit W. waschen, bis das Waschwasser mit $AgNO_3$ keine braune, sondern eine weiße Fällung von Silbertantalat gibt. H. ROSE. Nach MARIGNAC ist das nach (2) erhaltene Prod. völlig rein, während das nach (1) entstandene, wenn es nicht besonders gereinigt wurde [s. oben], etwas saures Salz enthält. H. ROSE nimmt in dem Prod. nach (2) überschüssiges Na an, obwohl er andererseits die Möglichkeit seiner Ggw. bestreitet. — Farblose kleine sechsseitige Tafeln; nach (2), mit W. gewaschen, mit Perlglanz. H. ROSE. Hexagonale Täfelchen mit zugeschärften Rändern. a : c = 1 : 1.0167. c{0001} mit o{10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (0$\bar{1}$11) = *48°56′; (10$\bar{1}$1) : (0001) = 55°56′. MARIGNAC. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 862).] — Gibt bei 100° oder noch schwächerem Erhitzen viel H_2O ab, behält jedoch etwa 2 bis 4%, indem es anfängt, sich in unl. saures Salz und NaOH zu zers. Beim Glühen geht wieder etwas H_2O fort. Gleichzeitig, leichter bei Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$, nimmt dieses Prod. CO_2 auf, behält davon bei sehr starkem Glühen jedoch nur sehr wenig, weil dann das saure Salz auf Na_2CO_3 einwirkt. Verliert bei plötzlichem Glühen, wenn man vorher nicht bei 100° trocknet, sämtliches H_2O und zeigt dann bei wiederholtem Glühen mit $(NH_4)_2CO_3$ keinen, bei Weißglut nur unerheblichen Gewichtsverlust. Dabei sintert es nur zusammen und kann auch vor dem Lötrohr nicht geschm. werden. In diesem Zustand bläut es Lackmus nicht und gibt erst nach langer Berührung mit W. etwas Na_2CO_3 und Ta_2O_5 ab. — L. in 493 T. W. von 13.5°, in 162 T. sd. W. Die Lsg. bläut gerötetes Lackmuspapier. Sie verändert sich nicht beim Kochen, wenn das verdampfende W. ersetzt wird. War das Salz aber von überschüssigem NaOH ganz befreit, so bilden sich bei gelindem Abdampfen keine Kristalle [infolge Hydrolyse, WEISS u. LANDECKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 65); WEDEKIND u. MAASS]. Die stark eingeengte Fl. setzt eine kleisterähn-

liche, in W. unl. M. ab. Sie enthält nach dem Trocknen bei 100° 9.95% Na_2O, 83.39 Ta_2O_5, 6.86 H_2O (ber. für $5Na_2O,6Ta_2O_5,12H_2O$: 9.72, 83.51, 6.77). Die bei 100° getrocknete zers. sich vollständig beim Glühen mit NH_4Cl. War sie vorher geglüht, so ist die Zers. unvollständig. Alsdann bleibt beim Ausziehen mit W. ein Salz zurück, das 3.72% Na_2O und 96.28 Ta_2O_5 enthält (ber. für $2Na_2O$, $7Ta_2O_5$ 3.84 und 96.16). Rose. — Beim Kochen mit W. bildet sich ein an Ta reicheres saures Salz. Marignac. Unl. in wss. NaOH. M. E. von John (*Chem. N.* **100**, 154; *C.-B.* **1909** II, 2040). — A. löst sehr wenig. Vermischt man die wss. Lsg. mit demselben Vol. A., so entsteht ein Nd., der sich aus der tantalsäurefreien Fl. schwer absetzt und nach dem Trocknen bei 100° etwa die Zus. $Na_2O,Ta_2O_5,2H_2O$ hat. [S. unter b).] SO_2 scheidet aus der wss. Lsg. natriumfreie Tantalsäure ab. Verhalten von H_2S und CO_2 s. unter a, β). H. Rose. [S. ferner unter „Tantalate" (S. 294).]

			H. Rose (1)		H. Rose (2)			Marignac
$4Na_2O$	248	12.22	11.74	11.74	13.26	12.43	12.65	12.31
$3Ta_2O_5$	1332	65.61	62.98	63.11	65.44	64.72	65.32	65.35
$25H_2O$	450	22.17						
$4Na_2O,3Ta_2O_5,25H_2O$	2030	100.00						

Rose's Salz war in der Leere, Marignac's an der Luft getrocknet. Marignac stellt einen Gehalt von 24 Mol. H_2O als möglich hin. Das bei 100° getrocknete Salz enthält nach Rose's Unterss. etwas schwankende Wassermengen (gef. 1.25, 5.70, 3.20, 2.38, 4.39, 3.60, 3.6%); das Verhältnis von $Na_2O:Ta_2O_5$ ist aber in der nach (2) dargestellten Verb. immer sehr nahe (gef. im Mittel 4.2 : 3), in der nach (1) dargestellten genau wie 4 : 3. — Hermann (*J. prakt. Chem.* **113**, (1872) 83) versetzte die h. Lsg. von c) mit wss. NaOH, wodurch ein in NaOH sehr wl. Pulver niederfiel [wohl von unverändertem Salz c), Jörgensen], das neben H_2SO_4 getrocknet 12.65% Na_2O, 72.16 Ta_2O_5, 15.19 H_2O enthielt (ber. für $4Na_2O$, $3Ta_2O_5$, $16H_2O$: 13.28, 71.31, 15.45), dem kristallinischen Kaliumsalz [s. S. 311] entsprechend. Hermann nimmt in dieser Verb., sowie in der nach (1) dargestellten Verb. c) und in dem mittelst CO_2 dargestellten Salz a, β) Ta_2O_6 [vgl. S. 294] an.

d) $Na_4HTa_3O_{10},12.32H_2O$. — Die Zus. stimmt ziemlich gut überein mit der empirischen Formel $Na_8Ta_6O_{19},25H_2O$ [s. Verb. c)]. [Konstitutionsformel im Original.] — Man schm. 15 g Na_2CO_3 im Platintiegel ein, fügt 7.5 g eines aus westaustralischem Fergusonit erhaltenen Erdsäuregemisches und nochmals 4 g Na_2CO_3 (sodaß die Schmelze gerade dünnflüssig bleibt) sowie 1.6 g $NaNO_3$ zu (Dauer des Aufschlusses 45 Min.), kocht die erstarrte Schmelze etwa 1 Stunde mit $^3/_4$ l W. aus, filtriert vom Ungelösten, läßt über Nacht stehen, liest von den ausgeschiedenen Kristallen die schönsten aus, befreit durch Schlämmen mit k. W. von unansehnlichen Anteilen und trocknet an der Luft. Ausbeute 6.5 g aus 7.5 g Erdsäuregemisch. — Farblose, anscheinend hexagonale Kristalle. Verliert beim Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz bei 105° bis 110° etwa 10.5% H_2O (aus 0.6604 g gef. 0.5345 g Rückstand), bis 190° noch 1% (Rückstand 0.5216 g), vor dem Gebläse den Rest (Rückstand 0.50939). Anscheinend sind also nur 10 Mol. H_2O als Kristallwasser vorhanden, der Rest als Konstitutionswasser gebunden, sodaß ein saures Salz einer Tritantalsäure vorliegt. Die bei 150° getrocknete Verb. wäre dann das saure Natriumhexatantalat, die vor dem Gebläse getrocknete wasserfreies Natriumhexatantalat. Die wss. Lsg. reagiert deutlich alkal. — Gef. 9.15% Na, 54.17 Ta (etwas zu viel, weil beim Kochen sich saures Salz bildet), 22.85 H_2O (ber. 9.05, 53.91, 22.13). E. Wedekind u. W. Maass (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 3214).

B. *Natriumpertantalate.* a) $NaTaO_4,NaO.TaO_4,13H_2O$. — Man löst 1.5 g der Verb. A, c) in 30 ccm 2%ig. H_2O_2, verdampft vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in W., fügt zum Filtrate einige Tropfen 2%ig. H_2O_2 hinzu und fällt mit dem gleichen Vol. A. — Weißer amorpher Nd. Verd. H_2SO_4 entwickelt H_2O_2. — Gef. 8.20% Na_2O, 56.33 Ta_2O_5, 5.96 H_2O (ber. 7.86, 56.30, 6.10). Melikoff u. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 348).

b) Na_3TaO_8,xH_2O. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Konstitution $(NaO,O)_3Ta{=}O_2$. — Man löst A,c) in 2%ig. H_2O_2, fügt NaOH hinzu, versetzt das Filtrat mit H_2O_2 im Überschuß, kühlt in Eiswasser, fällt mit dem gleichen Vol. A. und trocknet auf porösem Thon. — Weißes amorphes Pulver. Wl. in W. Beim Erwärmen der wss. Lsg. entwickelt sich O. Verd. H_2SO_4 entwickelt H_2O_2, konz. ozonisierten Sauerstoff. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY.

β) *Mit 14 Mol. H_2O.* — Man löst 20 g NaOH in etwa 250 ccm 3%ig. H_2O_2, fügt zu der Lsg. bis zur Sättigung Tantalsäure, filtriert und kühlt langsam ab. Pressen zwischen Papier. — Schwach gelbliche breite, nicht gut ausgebildete Kristalle. Gibt an der Luft den größeren Teil des H_2O ab und zerfällt zu einem weißen Pulver. Wss. $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ erzeugen in der Lsg. flockige Ndd. CL. W. BALKE (*Double Fluorides of Ta, Thesis Univ. of Pennsylvania, Easton (Pa.)*, 22; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1156).

b, α)	Berechnet	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY Gefunden
Na_2O	23.35	24.05
Ta_2O_5	55.92	56.27
O (akt.)	16.12	15.87

b, β)			BALKE
$1.5Na_2O$	93	14.72	15.14
$0.5Ta_2O_5$	223	35.28	35.34
4 O	64	10.13	10.09
14 H_2O	232	39.87	38.89
$Na_3TaO_8,14H_2O$	632	100.00	99.46

C. *Natriumtantalfluoride.* a) $NaTaFl_6$. — Man läßt die Mutterlauge von b), die einen großen Überschuß von $TaFl_5$ und wenig NaFl enthält, mehrere Wochen lang stehen. — Würfel. BALKE (*a. a. O.*, 11 bzw. 1147).

NaFl	42	13.12	13.58
$TaFl_5$	278	86.88	86.27
$NaFl,TaFl_5$	320	100.00	99.85

b) Na_2TaFl_7,H_2O. — Beim Konzentrieren und Abkühlen einer Lsg., die NaFl und einen ziemlich großen Überschuß von $TaFl_5$ enthält. MARIGNAC; BALKE (*a. a. O.*, 10 bzw. 1147). [S. a. unter c).] — Sechsseitige dünne klare Tafeln. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.838 : 1 : 1.274. c{001} mit o{111}, r{101}, k{012}. Nur angenäherte Messung. (111) : (1$\bar{1}$1) = *70° 0′; (111) : ($\bar{1}$11) = 86°23′; (001) : (111) = 63°15′; (001) : (101) = 56°40′; (001) : (012) = 32°30′. [Vgl. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 576).] Verliert das H_2O schon unter 100°, bei 130° bis 150° nicht mehr an Gewicht. Geht beim Umkristallisieren in c) über. MARIGNAC.

	Berechnet von BALKE		MARIGNAC			BALKE
2NaFl	84	22.11	22.40	22.51	22.17	22.15
$TaFl_5$	278	73.17	72.49	72.74	73.02	72.94
H_2O	18	4.74	4.95	4.63		4.82
$2NaFl,TaFl_5,H_2O$	360	100.00	99.84	99.88		99.91

c) Na_3TaFl_8. — 1. Wie K_2TaFl_7 [S. 313] zu erhalten. ROSE (*Pogg.* **99**, (1856) 491). — 2. Man löst A,c) in verd. HFl. Bei allmählichem Konzentrieren erhält man zuerst undeutliche Körner von c), dann klare Tafeln von b). MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 270). — 3. Beim Lösen von b) in W. und Eindampfen erhält man zuerst c), später b). MARIGNAC. — 4. Man bringt NaFl und Tantalfluorid im Verhältnis von 4 : 1 Mol. in Lsg., konz. auf dem Wasserbade und krist. das beim Abkühlen ausgeschiedene Salz aus HFl enthaltendem W. um. BALKE (*a. a. O.*, 8 bzw. 1147). — Kleine Nadeln, die undeutlich, jedoch deutlicher als das Kaliumsalz kristallisieren. H. ROSE. Kristallkörner. MARIGNAC. Nach (4) gut ausgebildete glänzende Kristalle. Rhombisch

bipyramidal. a : b : c = 0.6017 : 1 : 0.2799. Kombination von m{110}, 0{111}, a{100}, untergeordnet *{131}. Durch Vorherrschen von o und einem Flächenpaar von m sechsseitige Prismen. (110) : (1$\bar{1}$0) = *62° 4'; (111) : (110) = *61° 30'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 28° 29'; (111) : ($\bar{1}$11) = 48° 16'; (111) : (1$\bar{1}$0) = 77° 5'; (131) : (110) = 53° 8½'; (131) : ($\bar{1}$31) = 39° 13'. Balke. [Vgl. a. Groth (*a. a. O.*, 574).] — Luftbeständig, Rose; beständiger als b). Balke. Raucht beim Erhitzen im Platinlöffel stark, schm. aber nicht und wird nicht blau wie das Kaliumsalz. Rose. Dekrepitiert beim Erhitzen im Platintiegel, schm. zu einer blauen Fl. und zers. sich langsam bei starkem Erhitzen. Balke. — Ll. in W. Die Lsg. rötet Lackmus stark. Rose. 1 g löst sich in etwa 20.7 g W. bei 25°. L. in sd. W. ohne Ausscheidung eines Oxyfluorids, aber unter Abgabe von HFl mit dem Dampfe. Balke. Wird der geglühte Rückstand mit W. erhitzt, so bläut die Lsg. Lackmus sehr schwach. Rose.

	Berechnet von Balke		Rose		Marignac			Balke	
3NaFl	126	31.19	30.28	32.61	31.26	31.29		31.28	31.32
$TaFl_5$	278	68.81	67.22	67.46	68.68	67.66	69.19	68.45	68.61
$3NaFl,TaFl_5$	404	100.00	97.50	100.07	99.94	98.95		99.73	99.93

TANTAL UND BARYUM.

A. *Baryumtantalat.* $4BaO,3Ta_2O_5,6H_2O$. — Tantalsäure nimmt beim Digerieren mit wss. $BaCl_2$, dem etwas NH_3 zugefügt ist, auf 444 T. (1 Mol.) Tantalsäure höchstens 177.6 T. (etwas über 1 Mol.) BaO auf und verwandelt sich dadurch in ein weißes unlösliches Pulver. Gahn, Berzelius u. Eggertz (*Schw.* **16**, (1816) 437). — Aus wss. Natriumtantalat fällt $BaCl_2$ einen voluminösen, flockigen Nd. Man wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°. — Zeigt beim Glühen sehr lebhafte Lichterscheinung, sintert dabei nicht zusammen, aber verliert sämtliches H_2O. Beim Schmelzen mit KOH und Ausziehen mit W. geht ein Teil des Ta_2O_5 in Lsg. Der Rest bleibt mit fast sämtlichem Ba als unl. Verb. zurück, die durch HNO_3 zers. wird. Ein wenig l. in k. Wasser. H. Rose (*Pogg.* **102**, (1857) 59).

			Rose
4BaO	612	29.82	28.36
$3Ta_2O_5$	1332	64.91	66.29
$6H_2O$	108	5.27	6.47
$4BaO,3Ta_2O_5,6H_2O$	2052	100.00	101.12

Das Ta_2O_5 enthielt etwas BaO. Rose.

B. *Baryumpertantalat* (?). — S. beim Kaliumsalz [S. 312].

TANTAL UND STRONTIUM.

Strontiumpertantalat (?). — S. beim Kaliumsalz [S. 312].

TANTAL UND CALCIUM.

A. *Calciumtantalate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Unl. in Wasser. Berzelius.

b) CaO,Ta_2O_5. — Man erhitzt Ta_2O_5 mit $CaCl_2$ einige Stunden auf lebhafte Rotglut. Auf der M. und an den Wänden des Tiegels findet man schwach gelb gefärbte durchsichtige Kristalle, auf dem Boden des Tiegels eine kristallinische M., die b) ist. — Gef. 11.25% CaO, 88.60 Ta_2O_5 (ber. 11.20, 88.50). A. Joly (*Ann. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 179).

c) $2CaO,Ta_2O_5$. Bzw. $Ca_2Ta_2O_7$. *Calciumpyrotantalat.* α) *Natürlich.* — *Mikrolith* [s. a. die Formel bei den Analysen]. — Regulär. D. 4.7 bis 5. Härte 5 bis 5.5. Strohgelb bis dunkelrötlichbraun. Durchscheinend bis kantendurchscheinend. Fettglanz. — In Süd-Grönland, Skogböle im Kirchspiel Kimito (Finnland), Utö und Bohuslän (Skandinavien) gelbbraune Überzüge und Kristalle, D. 5.65 u. 5.56. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **21**, (1899) 639; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 692). In Narsarsuk gelbbraune oder rötliche Kristalle, gerundete grünlichgelb bis bräunlich, ganz winzige farblos. G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 681). [S. a. G. FLINK (*Z. Kryst.* **23**, (1895) 344).] An honiggelben stark glänzenden Kristallen, D. 5.17, aus Rumford, Maine, neben vorherrschendem Oktaeder auch Dodekaeder und bisweilen Ikositetraeder. H. W. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **1**, (1896) 457). FONTAINE fand in den Glimmergruben von Amelia County, Virginia, wachsgelbe bis braune Kristalle und große kristallinische Massen von harzartig schimmerndem Glanz und blaß ockergelbem Strich. Durchscheinend. Muschliger Bruch. Spröde. D. 5.656. Härte 6. Dekrepitiert beim Erhitzen und glimmt einen Augenblick auf. Unschmelzbar vor dem Lötrohr. Konz. HCl greift nicht an, konz. H_2SO_4 und schm. KOH langsam. Schm. $KHSO_4$ zers. leicht. F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 130; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 112). — Gef. an einem Überzug aus Skogböle 14.23% CaO, 72.16 Ta_2O_5 (1.96 SnO_2, 4.79 FeO, 0.14 Ce_2O_3, 0.11 Glühverlust, 6.61 Unbestimmt und Verlust). A. E. NORDENSKJÖLD. — Gef. 11.80% CaO, 7.74 Nb_2O_5, 68.43 Ta_2O_5; außerdem 0.29 K_2O, 2.86 Na_2O, 1.01 MgO, 0.34 BeO, 0.13 Al_2O_3, 1.59 UO_3, 0.29 Fe_2O_3, 0.17 $(Ce,Di)_2O_3$, 0.23 Y_2O_3, 2.85 Fl, 0.30 WO_3, 1.05 SnO_2, 1.17 H_2O; Summe 100.25, nach Abzug von 1.20% O (äq. Fl) 99.05. Vielleicht zu formulieren: $mCaWO_3$, $NbOFl_3$, $3Ca_2Ta_2O_7$. DUNNINGTON. — Gef. in braungelben isotropen auf Ägirin sitzenden Oktaedern aus Igaliko (Grönland) 9.6% CaO, 12.2 $(Al, Fe, La, Ce, Di)_2O_3$, 13.5 SiO_2, 3.0 SnO_2, 54.8 $(Nb,Ta)_2O_5$, 6.9 Verlust (wohl Fl und Alkalien aus dem Ägirin); nach Abzug von SiO_2 und äq. Mengen CaO und Fe_2O_3 (vom Ägirin): 12.1% CaO, 4.2 $(La, Ce, Di)_2O_3$, 4.0 SnO_2, 74.0 $(Nb,Ta)_2O_5$ (Nb wenig), 5.7 Verlust; also im wesentlichen $Ca_2Ta_2O_7$. G. NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 336; *N. Jahrb. Miner.* **1895** I, 455). — Gef. in einem Mikrolith aus Wodgina (West-Australien), vergesellschaftet mit Manganotantalit, 13.5% CaO, 77.2 $(Nb,Ta)_2O_5$; außerdem 0.2 K_2O, 1.7 Na_2O, 0.4 MgO, 0.6 MnO, 3.6 FeO, 1.3 H_2O. Bzw. (D. 5.422) 13.46 CaO, 3.62 Nb_2O_5, 73.54 Ta_2O_5 [fremde Bestandteile wie vor, außerdem 0.90 SnO_2]. E. G. SIMPSON (*Chem. N.* **99**, (1909) 77; *Report 12. Meeting Australasian Assoc. Advanc. Sci.* **1909**, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 367). — *Hjelmit* s. unter Ta, Nb und Ca.

β) *Künstlich.* — 1. Man erhitzt b) 7 bis 8 Stunden in Ggw. von $CaCl_2$ bis nahe zu dessen Verflüchtigungstemp., wobei es sich teilweise in c, β) umwandelt. JOLY. — 2. Durch Schmelzen von Ta_2O_5 mit $CaCl_2$ im Ofen von Leclerc-Fourquignon. P. J. HOLMQUIST (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 224). — Nach (1) schwach gelbe durchsichtige Prismen. [Kristallographische Angaben im Original.] JOLY. Nach (2) kristallinisches Pulver, neben überwiegenden Mengen anormal doppelbrechender Würfel auch nadelförmige Kristalle. [Abbildung im Original.] Die regelmäßigen mkr. Kristalle sind besonders schön ausgebildet, völlig wasserklar, stark lichtbrechend. [Weitere kristallographische Angaben im Original.] HOLMQUIST. Rhombisch. JOLY. Also dimorph. HOLMQUIST. — Gef. 21.05% CaO, 79.82 Ta_2O_5 (ber. 20.14, 79.86). JOLY. Gef. 20.68% CaO, (0.81 FeO), 76.88 Ta_2O_5, Summe 98.37 (ber. 20.11, 77.89). Der gef. zu geringe Gehalt an Ta_2O_5 beruht möglicherweise auf Fehlern in der Analyse. Die Verhältnisse $CaO : Ta_2O_5 = 3 : 7$ oder $4 : 9$, die besser mit den Ergebnissen der Analyse übereinstimmen, dürften nicht wahrscheinlicher sein. HOLMQUIST.

B. *Calciumpertantalat* (?). — S. beim Kaliumsalz [S. 312].

C. *Calciumtantalfluorid.* — Die Lsg. von Calciumtantalat in HFl verliert beim Abdampfen HFl und setzt eine wl. Verb. ab. BERZELIUS.

D. *Kaliumcalciumpertantalat.* $KCaTaO_8,4^1/_2H_2O$. — Konstitution s. beim Kaliumsalz [S. 312]. — Durch Einw. von $CaCl_2$ auf die Lsg. des Kaliumpertantalats. — Rhombisch. Bei gewöhnlicher Temp. unl. in W. Entwickelt beim Erwärmen in Wasser O unter B. eines voluminösen Nd. und alkal. Rk. Verd. H_2SO_4 entwickelt H_2O_2, konz. ozonisierten Sauerstoff. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 347). [Analyse S. 324.]

E. *Natriumcalciumpertantalat.* $NaCaTaO_8,4^1/_2H_2O$. — Man löst Natriumpertantalat in etwa 50° w. W., fügt eine neutrale oder schwach alkal. Lsg. von $CaCl_2$ hinzu, filtriert die Kristalle ab und wäscht mit A. und Ae. — Feine Nadeln. Wl. in Wasser. Cl. W. Balke u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1909) 1698).

D.	Melikoff u. Pissarjewsky Berechnet	Gefunden
K_2O	10.00	10.21
CaO	11.91	12.28
Ta_2O_5	47.02	47.10
O (akt.)	13.61	13.40

E.		Balke u. Smith
Na_2O	6.81	
CaO	12.31	12.81
$5Ta_2O_5$	49.01	48.85
O	14.07	14.03
H_2O	17.80	17.62
$NaCaTaO_8,4^1/_2H_2O$	100.00	

TANTAL UND MAGNESIUM.

A. *Tantalmagnesium.* — Beim Erhitzen von Ta_2O_5 mit Mg im H-Strome entsteht eine bräunlichschwarze M. mit 3.5% Mg. E. F. Smith u. Ph. Maas (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 99).

B. *Magnesiumtantalate.* a) *Sauer.* — Fällt man $MgSO_4$ durch überschüssiges Natriumtantalat, so enthält der Nd. etwas saures Salz. — Gef. nach Trocknen bei 100° 8.89% MgO, 84.12 Ta_2O_5. H. Rose.

b) $4MgO,3Ta_2O_5,9H_2O$. — Man fällt wss. Natriumtantalat-Lsg. durch überschüssiges $MgSO_4$. Der zuerst flockig-voluminöse Nd. wird nach einer halben Stunde dicht und kristallinisch. Man wäscht mit k. W. und trocknet bei 100°. — Zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung. H. Rose (*Pogg.* **102**, (1857) 61).

			H. Rose.
4MgO	160	9.67	9.49
$3Ta_2O_5$	1332	80.53	80.55
$9H_2O$	162	9.80	10.60
$4MgO,3Ta_2O_5,9H_2O$	1654	100.00	100.64

c) $4MgO,Ta_2O_5$. — Entsteht wie $4MgO,Nb_2O_5$ [S. 266]. — Breite hexagonale Sternchen. — Gef. 31.02% MgO, 70.16 bzw. 69.23 Ta_2O_5 (ber. 26.50, 73.50). A. Joly (*Compt. rend.* **81**, (1875) 268; *Ann. Ec. norm.* [2] **6**, (1877) 76).

C. *Magnesiumtantalfluorid.* — Die wss. Lsg. verhält sich beim Abdampfen wie die der Calcium-Verb. Berzelius. — Fügt man MgO zur Lsg. von Tantalsäure in HFl, so erhält man fast nur unlösliches Magnesiumfluorid. Das Filtrat gibt beim Konzentrieren in der Leere einen weißen, amorphen, fast unl. Nd., der an den Gefäßwänden stark haftet. Darauf setzt die syrupdicke Fl. undeutliche Kristallkörner ab. Beide enthalten nur Spuren Magnesium. Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 275).

D. *Kaliummagnesiumpertantalat.* $KMgTaO_8,7H_2O$. — Man löst Kaliumpertantalat in 50° w. W., setzt zu der Lsg. wss. $MgCl_2$ und wäscht die Kristalle mit A. und Ae. — Feine seidenglänzende Nadeln. Leichter l. als das Ca-Salz. Balke u. Smith (*a. a. O.*, 1667).

		Balke u. Smith
K_2O	9.41	
MgO	8.07	8.06
Ta_2O_5	44.56	44.17
O	12.79	12.67
H_2O	25.17	25.32
$KMgTaO_8,7H_2O$	100.00	

E. *Rubidiummagnesiumpertantalat.* $RbMgTaO_8,9H_2O$. — Darst. ähnlich wie bei Verb. D. BALKE u. SMITH.

F. *Natriummagnesiumpertantalat.* $NaMgTaO_8,8H_2O$. — Darst. ähnlich wie bei Verb. D. BALKE u. SMITH.

E.		BALKE u. SMITH
Rb_2O	16.04	
MgO	6.93	7.10
Ta_2O_5	38.26	38.37
O	10.98	11.00
H_2O	27.79	27.64
$RbMgTaO_8,9H_2O$	100.00	

F.		BALKE u. SMITH
Na_2O	6.17	
MgO	8.04	8.07
Ta_2O_5	44.39	43.98
O	12.74	12.52
H_2O	28.66	28.74
$NaMgTaO_8,8H_2O$	100.00	

TANTAL UND ALUMINIUM.

A. *Tantalaluminium.* a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Beim Erhitzen von Ta_2O_5 mit Al-Pulver tritt schon bei niedriger Temp. heftige Rk. ein unter B. eines Gemisches mit 6.86 bis 10.42% Aluminium. E. F. SMITH u. Ph. MAAS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 98). — Nach dem Thermitverfahren mittels Al läßt sich Ta nicht aluminiumfrei erhalten. GOLDSCHMIDT (*Privatmitteilung*). [S. a. H. GOLDSCHMIDT u. Cl. VAUTIER (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1908) 543).]

b) $TaAl_3$. — Man schm. 1 T. Kaliumtantalfluorid im Kohlentiegel mit 1.5 T. Aluminiumfeile bei sehr hoher Temp. und behandelt den König (die Schlacke dringt fast ganz in den Tiegel hinein) mit kalter HCl, bis die Entw. von H fast völlig aufgehört hat. — Eisenglänzendes Kristallpulver, Pulver fast schwarz. D. 7.02. Nimmt beim Glühen an der Luft kaum an Gewicht zu, wird aber dabei bronzefarben und irisierend. Entw. sehr sparsam H beim Kochen mit konz. HCl, wird jedoch dabei dunkler. HNO_3, Königswasser und verd. H_2SO_4 wirken in der Kälte nicht. Konz. H_2SO_4 greift beim Kochen, $KHSO_4$ beim Schmelzen, HFl schon in der Kälte an. — Gef. 70.50% Ta, 27.27 Al (zu wenig, weil ziemlich lange mit HCl gekocht), außer 1.87 Si (ber. 68.89, 31.11). MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **31**, (1868) 101).

B. *Aluminiumtantalat.* — Unl. in Wasser. BERZELIUS.

TANTAL UND SILICIUM.

Tantalsilicide. a) *Allgemeines.* — Geringe Beimengungen von Si beeinflussen nicht die Duktilität des Ta und machen es härter. VON BOLTON. [Weiteres auf S. 280, wo es heißen muß: SIEMENS u. HALSKE (*Engl. P.* 6051 (1908).]

b) $TaSi_2$. — Ein Gemisch von 15 g Ta_2O_5 mit 90 g Quarzsand, 100 g Aluminiumgrieß und 125 g S werden in einem spitzen Thontiegel durch ein Zündgemisch zur Entzündung gebracht. Der König, der neben Silicid noch Al und Si enthält (anhängende Reste von Thon und Al_2S_3 werden vorher mit verd. NH_3 entfernt), wird in der Wärme abwechselnd mit HCl und 10%ig. KOH-Lsg. behandelt und schließlich mit starker HFl zur Entfernung von SiO_2 bzw. Aluminiumsilicid erhitzt. — Grau-bläuliche vierseitige Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. D. 8.83. Luftbeständig. Oxydiert sich beim Erhitzen im O-Strom. Fl reagiert bei gelindem Erwärmen, Cl beim Erhitzen, Br nicht. NaOH zers. nur in geschm. Zustande. Unl. in Mineralsäuren,

auch Königswasser; l. in HFl; ll. in einem Gemisch von HFl und HNO_3. $KHSO_4$ zers. selbst bei Rotglut nicht. Hönigschmid (*Monatsh.* **28**, (1907) 1017).

		Hönigschmid	
Ta	76.4	76.5	76.7
Si	23.6	22.74	22.17
$TaSi_2$	100.0	99.21	98.87

TANTAL UND WOLFRAM.

A. *Tantalwolfram.* — Mit W legiert sich Ta wie mit Molybdän. Von Bolton (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 45).

B. *Tantalwolframsäure.* — WO_3 gibt mit Ta_2O_5 interessante Komplex-Verbb. E. F. Smith (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 158).

TANTAL UND MOLYBDÄN.

Tantalmolybdän. — Mit Molybdän legiert sich Ta in jedem Verhältnis. Bei einem Gehalt von mehr als 5% Mo spröde und brüchige, sehr harte Legierung; unter 5% duktil und zu Draht von 0.1 mm Querschnitt ausziehbar. Von Bolton.

TANTAL UND URAN.

Uranotantalat. — Das von G. Rose (*Pogg.* **48**, (1839) 555) beschriebene Mineral *Uranotantal* ist Samarskit. [S. unter Er, Y und Nd.]

TANTAL UND MANGAN.

A. *Tantalmangan.* — Durch Glühen der gemengten Oxyde im Kohletiegel. — Gibt an HCl das Mn ab und hinterläßt Ta als schwarzes Pulver. Berzelius.

B. *Mangantantalate.* a) *Von verschiedener Zusammensetzung.* — Über manganhaltige *natürliche* Tantalate und Niobate, die noch die Elemente der seltenen Erden enthalten, s. in den betreffenden Kapiteln. S. a. unter Ta, Nb und Mn [S. 329].

b) MnO,Ta_2O_5. — Wie die Nb-Verb. [S. 269]. Joly (*Compt. rend.* **81**, (1875) 269).

TANTAL UND ANTIMON.

Antimonyltantalat. — Ist Hauptbestandteil mancher Arten *Stibiotantalit.* [S. unter Ta, Nb u. Sb (S. 330).]

TANTAL UND ZINK.

A. *Tantalzink*[?]. — Ta legiert sich als Kathode bei der Elektrolyse oberflächlich nicht mit Zink. O. Brunck (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1233).

B. *Zinktantalfluorid.* $ZnTaFl_7,7H_2O$. — Man löst ZnO in einer HFl enthaltenden Lsg. von Tantalsäure, verdampft über H_2SO_4 und trocknet die Kristalle auf Fließpapier neben H_2SO_4. — Rhombische Tafeln, in der Mutterlauge eingekittet. Sehr zerfließlich. — Gef. 12.06% Zn, 36.16 Ta (ber. 12.85, 35.97). Marignac (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, 249; *J. B.* **1866**, 204).

TANTAL UND CADMIUM.

Tantalcadmium[?]. — Wie bei Tantalzink.

TANTAL UND THALLIUM.

Thalliumtantalfluorid. Tl_2TaFl_7. — Man tropft konz. HFl-saure $TaFl_5$-Lsg. in eine solche von TlFl in beliebigen Verhältnissen, krist. den Nd. von mkr. Kristallen, der meist mit TlFl verunreinigt ist, aus w. HFl um und wäscht mit HFl aus. — Diamantglänzende fast rechtwinklige Blättchen. Nicht klar l. in W. Die Lsg. trübt sich beim Kochen unter Abscheidung von Tantalsäure. Swl. in k., leichter l. in w. HFl. Konz. H_2SO_4 zers. sofort unter Entw. von HFl. F. Ephraim u. L. Heymann (*Ber.* **42**, (1909) 4461).

		Ephraim u. Heymann	
Tl	56.39	56.47	56.84
Ta	25.27	24.61	24.83
Fl	18.36	17.97	17.72
Tl_2TaFl_7	100.02	99.05	99.39

TANTAL UND EISEN.

A. *Tantaleisen.* — Ta verbindet sich im elektrischen Ofen mit etwas Fe. Der metallische Bodensatz ist nicht homogen. Moissan. Ta gibt beim Zusammenschmelzen mit 5 bis 10% Fe einen duktilen harten König. Von Bolton. — Durch Weißglühen von Ta_2O_5 mit Eisenfeile im Kohletiegel erhält man eine unvollkommen geflossene M., dem Gußeisen ähnlich, jedoch im Bruche meist kristallinisch. Ritzt Glas; spröde; schwierig zu zerschlagen. HCl löst Fe langsam und läßt Ta als graues Pulver zurück. Gahn, Berzelius u. Eggertz.

B. *Ferrotantalate.* a) FeO,Ta_2O_5. — Wie die Nb-Verb. Joly. — Über *Tantalit* s. S. 331.

b) $5FeO,4Ta_2O_5$. — Natürlich als *Tapiolith.* — S. auf S. 331.

C. *Tantal, Eisen und Kohlenstoff.* — Stahl soll, nach Angabe verschiedener Patente, durch Zusatz von Ta besonders gute Eigenschaften annehmen. Dies trifft nach Guillet (*Compt. rend.* **145**, 327; *C.-B.* **1907**, II, 950) für solchen mit 0.9 bis 1.05% Ta und 0.12 bis 0.18% C weder in mikrographischer noch in mechanischer Hinsicht zu.

D. *Tantal, Eisen und Titan. Ferrotitanattantalat.* — *Strüverit* [Weiteres unter Ta, Nb u. Fe (S. 332)] aus dem Pegmatit von Ampangabé bei Miandrarivo (Madagaskar) enthält nach Pisani 15.84% FeO, 71.15 TiO_2, 10.14 Ta_2O_5; außerdem 1.80 Al_2O_3 und 0.50 SnO_2. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 180).

TANTAL UND NICKEL.

Tantalnickel. — Ni wird durch Zusatz von 5% bis 10% Ta in bezug auf Duktilität und Säurebeständigkeit verbessert. Eine Legierung mit 30% Ta ist sehr zähe, läßt sich leicht walzen, hämmern und ziehen, gleicht an Bruchfestigkeit dem besten Stahl oder übertrifft ihn, wird von Königswasser und anderen Säuren bei langem Kochen nicht angegriffen. Zerreißfestigkeit bei Draht von etwa 0.5 mm Durchmesser 2000 kg/qmm. Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 277242 (1913); *C.-B.* **1914** II, 599; *Metall* **11**, (1914) 65).

TANTAL UND KUPFER.

Cupritantalfluorid. $CuTaFl_7,4H_2O$. — Wie das Zinksalz [S. 327]. — Gewöhnlich nur als kristallinische M. zu erhalten. Beim Sinken der Lufttemp. von

25° auf 15° in 24 Stunden wurden einmal aus einer gesättigten Lsg. blaue, leicht zerfließliche, anscheinend rhombische Prismen gebildet. — Ll. in W., wl. nach dem Trocknen bei 100°, wobei ein Teil des H_2O und HFl entweicht. — Gef. 14.01% Cu, 40.84 Ta (ber. 14.10, 40.40). MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, 274; *J. B.* **1866**, 204).

TANTAL UND SILBER.

A. *Tantalsilber* [?]. — Ta legiert sich nicht mit Ag. Schm. Ta, das auf Ag gegossen wird, sinkt ein, ohne eine Spur davon aufzunehmen. MOISSAN (*Compt. rend.* **134**, (1902) 411).

B. *Silbertantalat.* $4Ag_2O,3Ta_2O_5$. — Aus $AgNO_3$ und Natriumtantalat. Beim Kochen des Gemenges wird der Nd. gelblich, dann braun und löst sich nicht mehr in NH_3. — Weißer Nd.; lufttrocken gelblich. Wird beim Erwärmen dunkelgelb, dann braun, bei 100° schwarz. Das bei 100° getrocknete Salz verliert beim Glühen noch 2.1 bis 2.3% an Gew. H reduziert aus der geglühten, noch schwarzen Verb. Ag_2O, nicht aber Ta_2O_5. — NH_3 löst vollständig. HNO_3 löst Ag_2O und scheidet den größten Teil des Ta_2O_5 flockig aus. H. ROSE (*Pogg.* **102**, (1857) 64). — Analyse nach dem Glühen.

			H. ROSE
$4Ag_2O$	928	41.17	40.54
$3Ta_2O_5$	1326	58.83	59.31
$4Ag_2O,3Ta_2O_5$	2254	100.00	99.85

TANTAL UND QUECKSILBER.

A. *Tantalamalgam* [?]. — War bei keiner Temp. zu erhalten. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 45).

B. *Quecksilbertantalate.* a) *Mercurotantalat.* $5Hg_2O,4Ta_2O_5,5H_2O$. — Man setzt die frisch bereitete Lsg. von $HgNO_3$ zu der von $5Na_2O,4Ta_2O_5$, wäscht den Nd. mit k. W. aus und trocknet bei 100°. — Grünlichgelb, voluminös. Wird bei 100° kastanienbraun. HNO_3, D. 1.2, zers. erst beim Erwärmen, dann leicht unter Abscheidung von dichter Tantalsäure. H. ROSE.

			ROSE
$5Hg_2O$	2080	52.71	53.17
$4Ta_2O_5$	1776	45.01	43.97
$5H_2O$	90	2.28	
$5Hg_2O,4Ta_2O_5,5H_2O$	3946	100.00	

b) *Mercuritantalat* [?]. — $Hg(NO_3)_2$ fällt wss. Natriumtantalat weiß. Vielleicht wirkt jedoch nur die freie HNO_3. $HgCl_2$ gibt erst nach langer Zeit einen geringen weißen Nd. Enthält die Lsg. von Natriumtantalat überschüssiges NaOH, so bildet sich rotes Mercurioxychlorid. Nie aber entsteht durch $HgCl_2$ eine Gallerte. H. ROSE.

TANTAL UND NIOB.

A. *Niobtantalpentoxyd.* — Bei den verschiedenen Gemischen liegt eine feste Lsg. und kein mechanisches Gemenge vor. Dies geht aus der D.-Kurve der Gemische hervor, die eine allmählich ansteigende Linie mit wenig Unregelmäßigkeiten ist. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, 393; *C.-B.* **1911** I, 1249).

B. *Tantal, Niob und Calcium. Calciumniobattantalat.* — *Hjelmit.* — Bei Kårarfvet. Sammetschwarze derbe Trümmer. Strich schwärzlichgrau. Metallglanz. Bruch körnig. D. 5.82. Härte 5. A. E. NORDENSKJÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **1860**, Nr. 1; *Pogg.* **111**. (1860) 286). Rhombische vierseitige Pyramiden. a : b : c = 0.465 : 1 : 1.026.

M. WEIBULL (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 371; *N. Jahrb. Miner.* **1889** I, 394). Klumpen im Albitpegmatit von Stripårn in Westmanland, Schweden, D. 5.26 bis 5.36. Härte etwa 5. O. TENOW (*Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala* **1902**, V, 267; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 390). — Ältere Analysen bei NORDENSKJÖLD und bei RAMMELSBERG (*Ber.* **3**, (1870) 926). Gef. 6.79 u. 6.19% CaO, 75.66 $(Nb,Ta)_2O_5$ u. 3.63 Nb_2O_5 + 72.16 Ta_2O_5; ferner 0.45 u. 0.60 MgO, 2.55 u. 2.21 MnO, 2.12 WO_3 + SnO_2 u. 0.91 WO_3 + 1.12 SnO_2, 2.34 u. 0 UO_3, 0 u. 0.21 PbO, 5.02 u. 0 FeO, 0.40 Ce_2O_3 + 1.65 Y_2O_3 u. 2.08 $(Ce,Y)_2O_3$, 2.23 u. 2.26 H_2O. WEIBULL.

C. *Tantal, Niob und Wolfram.* — Als *Calciumwolframattantalat-Nioboxyfluorid* $(mCaWO_3,3CaTa_2O_7,NbOFl_3)$ kann ein *Mikrolith* aus Amelia County, Virginia, betrachtet werden. F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 130; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 112). [S. a. unter Ta und Ca (S. 323).]

D. *Tantal, Niob und Uran.* a) *Calciumuranouraniniobattantalat.* — *Hatchettolith.* — Mit Samarskit in Nord-Carolina, Mitchell County. Nach O. D. ALLEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1877) 128) wohl durch Zers. eines dem Pyrochlor ähnlichen Minerals entstanden. Reguläre Oktaeder mit Würfel. Bruch muschlig. D. 4.785 bis 4.951. Härte 5. Gelblichbraun, mit graulichem Schimmer. Harzglanz. Nach dem Erhitzen grünlichgelb. — Gef. von ALLEN 8.87% CaO, 15.50 UO_2, 34.24 Nb_2O_5, 29.83 Ta_2O_5, 4.49 H_2O. Ferner gef. 7.72 (7.9, 7.11) CaO, 15.20 (15.63, 16.01) UO_3, 66.01 (67.86, 67.25) Nb_2O_5 [wohl $(Nb,Ta)_2O_5$], 5.16 (4.42, 5.02) Glühverlust; außerdem 0.50 (1.21, 0.25) K_2O, 2.08 (2.51, 2.12) FeO, 2.00 (0.86, 0.64) $(Ce,Y)_2O_3$, 0.75 (0.60, 0.91) WO_3 + SnO_2; Summe 99.42 (100.18, 99.06). L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 359; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 261).

b) *Uranotitanatniobattantalat.* — *Blomstrandin.* — Weiteres s. unter Er, Y, Nb. — In den Pegmatiten Madagaskars von Tongafeno, mit Columbit vergesellschaftet. Bildet 3 bis 4 cm große Oktaeder. Innen tief grünbraun, außen durch Verwitterung gelb. D. 4.74. Gef. von PISANI 18.10% UO_2, 10.87 TiO_2, 23.30 Nb_2O_5, 28.50 Ta_2O_5, 9.60 Glühverlust; außerdem 4.00 CaO, 0.20 MgO, 0.50 MnO, 0.40 Bi_2O_3, 1.35 FeO, 2.50 $(La,Ce,Di)_2O_3$, 0.30 $(Y,Er)_2O_3$, 0.30 SnO_2; Summe 99.85. A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, 1040; *C.-B.* **1912** I, 2065). — In einem grünlichbraunen Mineral aus Ambolotara bei Betafo (Madagaskar) gef. 26.60% U_2O_3, 18.30 TiO_2, 34.80 Nb_2O_5, 7.60 Glühverlust; außerdem 3.45 CaO, 0.40 MgO, 2.10 Al_2O_3, 0.90 FeO, 2.87 Fe_2O_3, 1.30 ThO_2, 0.60 Ce_2O_3, 0.30 SnO_2; Summe 99.22. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321; *C.-B.* **1911** I, 680). — Gef. an einem Mineral aus Nohl (Schweden), D. 4.17 : 23.68% UO_2, 10.71 TiO_2, 49.76 $(Nb,Ta)_2O_5$, 7.96 H_2O; außerdem 3.45 CaO, 0.16 MgO, 0.11 Al_2O_3, 0.04 MnO, 0.12 Bi_2O_3, 3.33 FeO; Summe 99.32. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **2**, (1874) 162). — Meist reicher an seltenen Erdmetallen.

Über die verwandten Mineralien *Betafit, Samiresit* und *Ampangabeit* s. auf S. 269 Nachtrag, S. 330 und 332.

Ein wohl hierher gehöriges bei Maharitra in der Umgegend von Antsirabe, Madagaskar, auf Pegmatitgängen gef. Mineral von D. 3.95 und unregelmäßigem Bruch ist braun bis (an den Rändern) gelblich, lebhaft harzglänzend, einfach brechend, besitzt $^2/_3$ der Radioaktivität von reinem U_3O_8, ist vor dem Lötrohr unschmelzbar und wird von konz. H_2SO_4 angegriffen. — Gef. von URBAIN 14.15% U_3O_8, 56.51 $(Nb,Ta)_2O_5$ + TiO_2, 11.51 Glühverlust bei 300°, noch 3.81 bei Rotglut; außerdem Alkalien (nicht bestimmt), 1.64 alkal. Erden, 2.37 BeO, 1.52 Sulfide des Bi, Sn, Pb, Cu, 1.46 Mn_3O_4 + Ce- u. Y-Oxyde, 1.13 Fe_2O_3, 0.96 ThO_2, 2.31 SiO_2. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, 218; *C.-B.* **1908** II, 1533).

E. *Tantal, Niob und Mangan. Manganoniobattantalat.* — *Mangantantalit* vom Mt. Apatite, Maine, D. 7.14. Gef. 85.35% $(Nb,Ta)_2O_5$ (wobei Ta_2O_5 weit überwiegt), Rest MnO und 0.16 FeO. W. T. SCHALLER (*Am. J. sci.* (*Scill.*) [4] **24**, 152; *C.-B.* **1907** II, 1933). Auf dem Zinnfeld von Wodgina, Westaustralien, in Massen bis 5 Zentnern auf Grünstein durchschneidenden Pegmatitgängen und in Seifen. D. 7.03. Gef. von SIMPSON 14.15% MnO, 15.11 Nb_2O_5, 68.65 Ta_2O_5; außerdem 0.48 SnO_2, 0.40 TiO_2, 0.15 MgO, Spuren von CaO, NiO, WO_3, 0.07 H_2O; Summe 100.64. A. G. MAITLAND (*Bull. Geol. Surv. Western Australia* **23**, 65; *Z. Kryst.* **45**, 314; *C.-B.* **1908** II, 1062). — Über manganhaltigen Mikrolith und Tantalit s. NORDENSKJÖLD (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 385).

Mangancolumbit. — Vom Advance Claim am Elk Creek, südlich von der Etta-Grube, Pennington County, South Dakota. Prismatische Kristalle (im Gegensatz zum Columbit). W. P. HEADDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, 89; *C.-B.* **1891** I, 724). Dunkelrotbraune rhombische, gewöhnlich prismatische, rutilähnliche Kristalle (D. 6.44) aus dem Pegmatit von Rumford, Maine. H. W. FOOTE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **1**, (1896) 457). Gef. bei D. 6.170 (zweite Probe, D. nicht bestimmt): 16.25 (16.25)% MnO, 47.22 (45.66) Nb_2O_5, 34.27 (35.53)

Ta_2O_5; außerdem 1.89 (2.29) FeO, 0.32 (0.38) SnO_2; Summe 99.98 (100); Nb : Ta = 7 : 3, Fe : Mn = 2 : 17. HEADDEN.

F. *Tantal, Niob und Antimon. Antimonylniobattantalat.* $(SbO)(Nb,Ta)O_3$. — *Stibiotantalit.* — Weniger wahrscheinlich ist die Formulierung von GROTH (*Tabellen*) als $Sb(Nb,Ta)O_4$ und die von S. L. PENFIELD u. W. E. FORD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, (1906) 61; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 334) als isomorphes Gemenge von $(SbO)NbO_3$ und $(SbO)TaO_3$. H. UNGEMACH (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 92). — Außerdem eine Abart mit $3^1/_2$ Mol. H_2O. SIMPSON bei P. KRUSCH (*Z. prakt. Geol.* **11**, 321; *C.-B.* **1903** II, 1204). — Rhombisch pyramidal. a : b : c = 0.7995 : 1 : 0.8448. Tafelige und kurzprismatische Krystalle. (130) : ($\bar{1}$30) = *45°16'; (130) : (4.12.9) = *39°20'. Die Unters. auf Pyroelektrizität ergibt einen lamellaren Aufbau aus zahlreichen Zwillingsindividuen. Optische Orientierung: a = $\mathfrak{b}$, b = $\mathfrak{a}$, c = $\mathfrak{c}$. Brechungsindices:

I. Kristall mit D. 6.818; etwa 17.5% Nb_2O_5 und 39 Ta_2O_5.

	α	β	γ	2Ha	2V ber.	γ—α
Li	2.3470	2.3750	2.4275		73°40'	0.0805
Na	2.3742	2.4039	2.4568	119°10'	75°05'	0.0826
Tl	2.4014	2.4342	2.4867		77°38'	0.0862

II. Kristall mit D. 6.299; etwa 30% Nb_2O_5 und 22.5 Ta_2O_5.

	α	β	γ	2Ha	2V ber.	γ—α
Li	2.3686	2.3876	2.4280		70°0'	0.0594
Na	2.3977	2.4190	2.4588	113°11'	73°25'	0.0611
Tl	2.4261	2.4508	2.4903		77°50'	0.0642

Starke Dispersion, $\rho < v$. Dunkelbraun. Harz- bis Diamantglanz. Vollkommen spaltbar nach {100}, sodaß Spaltungsstücke solchen von Zinkblende sehr ähnlich sehen. PENFIELD u. FORD. Die von diesen behauptete Isomorphie mit Columbit besteht nach UNGEMACH nicht. Die Ähnlichkeit im Achsenverhältnis ist ziemlich gering; Columbit spaltet schlecht, Stibiotantalit aber ausgezeichnet nach {100}. Columbit zeigt keine Hemimorphie. Nach neuen Messungen wird eine andere Aufstellung gewählt mit dem Achsenverhältnis 0.8879 : 1 : 2.1299. Dabei wird die Spaltbarkeit basisch. — Von G. A. GOYDER (*J. Chem. Soc.* **63**, 1076; *Chem. N.* **68**, 109; *C.-B.* **1893** II, 723) [Entdecker] im Waschzinn von Greenbushes, Westaustralien, gef. Proben (von den Bergleuten als „Harzzinn" bezeichnet) waren undurchsichtig bis durchscheinend, hell rötlichgelb bis grüngelb, auch rein gelb, von weißem Strich, Diamantglanz, muschligem bis körnigem Bruch, D. 6.47 bis 7.37, Härte 5 bis 5.5. — Erhitzen im Rohre verändert nicht. Gewöhnliche Säuren, selbst sd. konz. H_2SO_4, greifen das Pulver nicht sichtbar an. Ll. in HFl. PENFIELD u. FORD. Vor dem Lötrohr unschmelzbar, färbt die Flamme graugrün. Schm. $KHSO_4$ zers.; schm. KCN liefert Sb. Das Gemisch mit S gibt im Glasrohr ein Sublimat, das h. schwarz, k. rotbraun ist. SIMPSON bei KRUSCH. — Gef. bei D. 7.37 (6.60) 40.23 (38.04)% Sb_2O_3, 7.56 (4.49) Nb_2O_5, 51.13 (51.95) Ta_2O_5; außerdem Spur (Spur) Mn, 0.82 (0.79) Bi_2O_3, Spur (0.39) Fe_2O_3, 0.08 (Spur) NiO, — (0.30) CuO, — (3.14) SiO_2, 0.08 (0.61) H_2O. GOYDER. — Gef. in dem aus Mesa Grande (Californien) von D. 6.72 (5.98) im Mittel aus je 2 Bestt. 44.26 (49.28)% Sb_2O_3, 55.33 (50.30) $(Nb,Ta)_2O_5$, 0.33 (0.53) Bi_2O_3, zusammen 99.92 (100.11). PENFIELD u. FORD. Oder besser: für ein Mineral, D. 5.98, 49.28% Sb_2O_3, 37.30 Nb_2O_5, 13.00 Ta_2O_5, Summe mit 0.53 Bi_2O_3 100.11; für ein Mineral, D. 6.72, 44.26 Sb_2O_3, 21.47 Nb_2O_5, 33.86 Ta_2O_5, Summe mit 0.33 Bi_2O_3 99.92. W. E. FORD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **32**, (1911) 287). — Gef. (D. 6.80) (Mittel aus 3 Analysen) 40.95% Sb_2O_3, (0.60 Bi_2O_3), 16.19 Nb_2O_5, 41.92 Ta_2O_5. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, (1910) 393).

G. *Tantal, Niob und Zinn. Manganostannatniobattantalat.* $3MnO,SnO_2,3(Nb,Ta)_2O_5$. — *Albit.* — In Wodgina, Westaustralien. Hell zimtfarbig bis dunkelbraun, harzglänzend. D. 7.36. — Steht dem Ixiolith nahe. — Gef. 10.87% MnO, 8.92 SnO_2, 7.63 Nb_2O_5, 70.49 Ta_2O_5; außerdem 0.42 CaO, 0.37 MgO, 1.34 FeO, 0.18 Glühverlust. E. G. SIMPSON (*Report 12. Meeting Australas. Assoc. Advanc. Sc.* **1909**, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 367).

H. *Tantal, Niob und Blei. Uranobleititanatniobattantalat.* — *Samiresit.* — In den Pegmatiten Madagaskars bei Samiresy, mit Euxenit vergesellschaftet, häufig von einem dem Cyrtolith ähnlichen Minerale begleitet. Sehr zerbrechliche kleine Oktaeder, dem Gummigutt ähnlich. — Gef. von PISANI 21.20% UO_2, 7.35 PbO, 6.70 TiO_2, 45.80 Nb_2O_5, 3.70 Ta_2O_5, 12.45 Glühverlust; außerdem 0.30 K_2O, 0.74 Al_2O_3, 1.06 FeO, 0.20 $(La,Ce,Di)_2O_3$, 0.10 SnO_2; Summe 99.60. A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, 1040; *C.-B.* **1912** I, 2065).

J. *Tantal, Niob und Eisen.* a) *Ferroniobattantalate.* α) *Columbit.* Auch *Niobit.* FeO,$(Nb,Ta)_2O_5$. — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.8285 : 1 : 0.8898. Meist tafelige oder kurzprismatische Kristalle mit zahlreichen Flächen. (100) : (110) = 39°38½'; (001) : (101) = 47°2½'; (001) : (011) = 41°39⅔'. (130) : (1$\bar{3}$0) = *136°10'; (111) : ($\bar{1}$11) = 108°43'. [Messungen auch von S. L. PENFIELD bei W. P. BLAKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 403).] Deutlich spaltbar nach a{100} und b{010}; undeutlich nach c{001}. Härte 6; D. 5.37 bis 6.39. [D. bei Kristallen aus der Etta-Grube, Black Hills, Süd-Dakota, 6.447 bis 6.642, aus der Ingersoll-Grube 5.873 bis 5.901. BLAKE.] Bräunlich- bis eisenschwarz. Bräunlichroter Strich. Diamantartiger Glanz. DANA (*Syst. Miner.* **1892**, 731; auch *Z. Kryst.* **12**, (1887) 266). [Radioaktivität s. beim V. der Elemente der seltenen Erden (allgemeiner Teil).] — HFl-Gas zers. das Pulver beim Erhitzen völlig, indem Nb_2O_5 und Ta_2O_5 ausgetrieben werden (78% von 80%), während im Schiffchen ein geschm. Rückstand von Fe und Mn bleibt, l. in W., das mit wenigen Tropfen verd. HCl versetzt ist. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1504). — Analysen s. S. 195 und Nachträge dazu; ferner bei WOLLASTON (*Phil. Trans.* **1809**, 246); SCHLIEPER, AVDEJEFF, JACOBSON, ROSE (*Pogg.* **63**, (1844) 317); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 121; **44**, (1848) 207; **103**, (1868) 127; *Bull. soc. nat. Moscou* **39**, 67); CHANDLER (*Dissert.*); OESTEN (*Pogg.* **99**, (1856) 117); HUNT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, (1852) 340); WARREN (*Pogg.* **85**, (1852) 418); MÜLLER (*Z. prakt. Chem.* **58**, (1853) 183; **79**, (1860) 27); BROMEIS (*Pogg.* **71**, (1847) 157); DAMOUR (*Compt. rend.* **28**, (1849) 353); NORDENSKJÖLD (*Beskrifn. Finl. Min.* **1855**, 40). — Ein Columbit aus Lawrence County, South Dakota, D. 5.86, enthält neben 81% $(Nb,Ta)_2O_5$ als Basen U, Mn, Zn, Fe, Ni(?), Cu(?), als Säuren Ti, Si, W, Sn, Zr. ROY D. HALL u. E. F. SMITH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **44**, (1905) 177).

β) *Tantalit.* FeO,$(Nb,Ta)_2O_5$. — Als Tantalite sind die isomorphen Mischungen zu bezeichnen, die überwiegend Tantalat enthalten. W. P. HEADDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, 89; *C.-B.* **1891** I, 722). — Rhombische Kristalle von prismatischem Habitus. Eine eigentliche Abgrenzung von Columbit ist nicht möglich, da beide Mineralien die Endglieder einer isomorphen Reihe darstellen. — Schm. KOH (vierfaches Gew.) entwickelt aus 1 g 11.5 bis 14.5 ccm Gas mit 93.2% H, 4.6 N und 1.2 O, wohl weil Fe im Tantalit durch K ersetzt wird. C. CHABRIÉ u. F. LEVALLOIS (*Compt. rend.* **143**, (1906) 680). — Über ein V. in Pisek (Böhmen) vgl. C. VRBA (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 194). Eine 500 g schwere M. von D. 7.2 fand J. LAWRENCE SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 323) in Alabama. — D. 7 bis 8. Härte 6 bis 6.5. Fast metallglänzend, eisenschwarz, undurchsichtig. Enthält meist nur Spuren von CaO, MnO, SnO_2, in vereinzelten Fällen bis 9.67% SnO_2 (statt Ta_2O_5), bis 7.4% MnO (statt FeO). — Radioaktivität der Tantalite aus Kimito (Finnland), Fahlun und Brodho (Schweden), Limoges und Chantaloube 0.01 (Pechblende aus Joachimsthal = 3). E. DUBOIS (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **8**, (1905) 134). — Analysen s. bei NORDENSKJÖLD (*Berz. J. B.* **12**, (1835) 190); JACOBSON u. BROOKS (*Pogg.* **63**, (1844) 317); WEBER (*Pogg.* **104**, (1858) 85); ARPPE (*Act. Soc. Fenn.* **6**, 590); BLOMSTRAND; DAMOUR (*Ann. Min.* [4] **13**, (1848) 337); JENTSCH (*Pogg.* **97**, (1856) 104); CHANDLER (*Dissert.*); BERZELIUS (*Schw.* **26**, (1819) 251; **31**, (1821) 374; *Afhandl.* IV, 172, 205, 207); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 205); A. NORDENSKJÖLD (*Pogg.* **101**, (1857) 360; **107**, (1859) 374); WORNUM (*Pogg.* **63**, (1844) 317). Vgl. a. die auf S. 194 ff. angeführten Analysen, sowie SIMPSON (*Chem. N.* **99**, (1909) 243; *C.-B.* **1909** II, 150). — Der vermeintliche Tantalit (KOLENATI 1854) im Granit von Wiesenberg ist Magnetit. V. NEUWIRTH (*Miner. Mitt.* **21**, (1902) 353).

γ) *Tapiolit.* 5FeO,4$(Nb,Ta)_2O_5$. — Eine dimorphe Ausbildung der Tantalitsubstanz. Tetragonal. a : c = 1 : 0.6464. In rutil- und cassiteritähnlichen Kristallen. (111) : (1$\bar{1}$1) = *84° 52'. (001) : (101) = 32° 52¾'. Härte 6. D. 7.36 bzw. 7.8; nach C. H. WARREN (*Z. Kryst.* **30**, (1898) 595) an 4 Proben aus Topsham (Maine) 7.66 bis 7.87. Starker Glanz. Farbe schwarz. Isomorph mit Mossit. NORDENSKJÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **20**, (1863) 445). Tapiolit von Sukula hat a : c = 1 : 0.65251. Identisch damit ist der sog. *Tantalit* von Tammela (Finnland) oder *Skogbölit.* Tetragonal. a : c = 1 : 0.65189. W. C. BRÖGGER (*Vidensk. Skrift.* [I] **1897**, 1; *Bull. soc. franç. minér.* **21**, (1898) 197). — Analyse s. Nr. 30 auf S. 195; ferner bei ARPPE; A. NORDENSKJÖLD. [Nachträge zu S. 195.] — Die hohe D. weist darauf hin, daß neben Ta wenig Nb vorliegt. WARREN.

δ) *Mossit.* — Aus der Umgegend von Råde bei Moss (Norwegen) in einem Pegmatitgange neben Columbit und Yttrotantalit. Tetragonal. a : c = 1 : 0.64379. Zwillinge nach {101}. Kristalle verlängert nach der Achse (111) (111). D. 6.45. — Gef. von G. THESEN 16.62% FeO, 31Nb_2O_5, 52Ta_2O_5, (0.18 SnO_2), zusammen 99.72. BRÖGGER.

ε) *Neotantalit.* — Nach der Analyse *Alkalimanganiferriniobattantalat.* — Hellgelbe stark glänzende, sehr kleine Oktaeder. Außer {111} noch kleine Flächen {110}. Streng isotrop. Brechungsexponent etwa 1.9. — Analyse auf S. 194. TERMIER.

b) *Ferrotitanatniobattantalate.* α) *Allgemeines.* — *Strüverit* und *Ilmenorutil* sind vielleicht als feste Lsgg. von TiO_2 in $Fe(Nb,Ta)_2O_6$ (Tapiolit oder Mossit) zu betrachten. G. F. PRIOR u. F. ZAMBONINI (*Miner. Mag.* **15**, 78; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 175; *C.-B.* **1909** II, 378; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 666). *Strüverit* wird als isomorphe Mischung von Tapiolit mit TiO_2 (Rutil) aufgefaßt. T. CROOK u. S. J. JOHNSTONE (*Miner. Mag.* **16**, (1912) 224; *N. Jahrb. Miner.* **1914** I, 389). Während *Ilmenorutil* mehr Nb als Ta enthält, hat *Strüverit* mehr oder gleich viel, und ist *Nigrin* frei davon. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 185). Über die Stellung des Strüverits s. a. BRÖGGER.

β) $FeO,4TiO_2,(Nb,Ta)_2O_5$. — Einfachste Formel des *Strüverits.* [S. a. unter δ) und K, b).] — Kleine kristalline Massen im Quarz und Feldspat. Kristalle selten und klein, tetragonal (1 : 0.6456), Bipyramiden, zuweilen tafelförmig. D. 5.54 bis 5.59. Härte 6. Eisenschwarz. Strich grauschwarz. Auf frischen Bruchflächen sehr lebhafter Glanz. Auch in dünnsten Splittern opak. Vor dem Lötrohr unschmelzbar. — Gef. (Mittel aus 2 Bestt.) im Strüverit aus Craveggia von PRIOR (*Miner. Mag.* **12**, (1898) 100) 11.38% FeO, 41.20 TiO_2, 23.48 Nb_2O_5, 23.48 Ta_2O_5; ferner 0.51 CaO, 0.17 MgO, Spur MnO; Summe 100.22. PRIOR u. ZAMBONINI. Vgl. a. LACROIX (*a. a. O.*, 194). — Gef. in dem Strüverit aus Ampangabé (Madagaskar) (eisenschwarze quadratische, optisch positiv einachsige Kristalle, in sehr dünnen Lamellen und im lebhaften Lichte gelb und stark dunkelbraun marmoriert durchscheinend) von PISANI 15.84% FeO, 71.15 TiO_2, 10.14 Ta_2O_5; außerdem 1.80 Al_2O_3, 0.05 SnO_2; Summe 98.98. LACROIX.

γ) $FeO,5TiO_2,(Nb,Ta)_2O_5$. — Dies ist die richtige Formel des *Ilmenorutils.* PRIOR u. ZAMBONINI. — Schwarze Kristalle vom Ilmen-, Argajasch- und Wschiwoje-See. D. 5.07 bis 5.13. KOKSCHAROW (*Mater. Miner. Rußl.* II, 352). S. a. HERMANN (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] **3**, (1868) 73). — Gef. in einem V. vom Ilmengebirge (und aus Iveland, Norwegen): 10.56 (12.29)% FeO, 53.04 (54.67) TiO_2, 21.73 (32.15) Nb_2O_5, 14.70 (—) Ta_2O_5; außerdem Spur (0.11) CaO, — (Spur) MgO; Summe 100.03 (99.12). PRIOR u. ZAMBONINI.

δ) $FeO,6TiO_2,(Nb,Ta)_2O_5$. — *Strüverit* aus dem Mikroklin, Beryll und Muscovit des Pegmatit-Ganges der Etta-Grube bei Keystone bildet bis 5 mm lange schwarze undurchsichtige tetragonale Kristalle. D. 5.25. Härte 6 bis 6.5. Schwach radioaktiv. Gef. 7.5% FeO, 49.1 TiO_2, 6.4 Nb_2O_5, 35.7 Ta_2O_5; außerdem 1.3 SnO_2. F. L. HESS u. R. C. WELLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 432; *C.-B.* **1911** II, 100). — In den Vereinigten Malaien-Staaten in den Alluvionen des Sebantun bei Salak North im Kuala Kangsar-Distrikt, Perak. D. 5.3. Schwarz, glänzend; Strich schwarz, mit einem Stich ins Grünliche. In dünnen Splittern durchscheinend; stark pleochroitisch (bräunlichgelb mit matt Bläulichgrün), optisch-positiv, vielleicht einachsig. Gef. 8.27% FeO, 45.74 TiO_2, 6.90 Nb_2O_5, 35.96 Ta_2O_5; außerdem Spur MnO, 2.67 SnO_2, 0.20 SiO_2, 0.08 H_2O bei 105°, 0.42 H_2O über 105°, Summe 100.24. CROOK u. JOHNSTONE.

c) *Uranoferrititanatniobattantalat.* — *Ampangabeit.* — In den Beryllpegmatiten von Ampangabé (Madagaskar). Rechtwinklige, wahrscheinlich rhombische Prismen. Nur zers. bekannt. Rotbraun. Fettglanz. Muschliger Bruch. D. 3.97 bis 4.29. Härte etwa 4. Deutlich radioaktiv. Sll. in HCl. — Gef. von PISANI 19.40% UO_2, 8.60 Fe_2O_3, 4.90 TiO_2, 34.80 Nb_2O_5, 8.90 Ta_2O_5, 12.40 Glühverlust; außerdem 1.50 CaO, 2.10 Al_2O_3, 2.50 ThO_2, 0.60 $(La,Ce,Di)_2O_3$, 4.00 $(Y,Er)_2O_3$; Summe 100.50. Aus Ambatofotsikely weniger wasserhaltig, dunkler braun, D. 4.66. [S. aber im folgenden.] A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, 1040; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 195). — Ein ähnliches Mineral aus dem Pegmatit bei Ambatofotsikely, häufig mit Columbit vergesellschaftet, augenscheinlich ein sekundäres Prod., hat D. 3.7559, ist bernsteinfarben, im Innern rötlich, außen gelbbraun, radioaktiv. Gef. 12.50% U_3O_8, 7.20 Fe_2O_3, 50.60 $(Nb,Ta)_2O_5$, 11.55 Glühverlust; außerdem 1.83 CaO, 1.20 Al_2O_3, 1.53 MnO, 1.30 ThO_2, 5.75 CeO_2, 2.10 $(La,Di)_2O_3$, 1.35 $(Y,Er)_2O_3$, 2.10 TiO_2, 1.75 SiO_2, 0.30 $WO_3 + SnO_2$. L. DUPARC, R. SABOT u. M. WUNDER (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, (1913) 11).

d) *Tantal, Niob, Eisen und Mangan. Manganoferroniobattantalat.* — Viele *Tantalite* und *Columbite* [s. unter a) und die Analysen auf S. 194 und bei den Nachträgen dazu] und *Ixionolith* [s. unter e)] sind manganhaltig. — *Columbit* aus den Pegmatiten von Ampangabé bei Miandrarivo (Madagaskar) enthält nach PISANI 7.30% MnO, 15.00 FeO, 64.60 Nb_2O_5, 12.60 Ta_2O_5; außerdem 0.40 SnO_2. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 180). — S. a. *Ixiolith* in den Nachträgen zu S. 195.

e) *Tantal, Niob, Eisen und Zinn (auch Mangan).* — *Ixionolith.* — Vom Ilmengebirge (Ural), in Nachbarschaft mit Columbit. Rhombische Prismen. D. 6.87 bis 6.93.

Strich braun. W. WERNADSKI u. A. FERSMANN (*Bull. Acad. Pétersb.* **1910**, 511; *C.-B.* **1910** I, 2134).

K. *Tantal, Niob und Zirkonium.* a) *Mit Mangan. Natriumcalcium-manganosilikatniobattantalat-Zirkoniumoxyfluorid.* — *Låvenit* [s. a. unter F, b) auf S. 59]. — Häufig zers. Die dunkle Abart (Analyse 1) scheint die frischere zu sein. Monoklin. a : b : c = 1.0963 : 1 : 0.71509.

	Na_2O	CaO	MnO	ZrO_2	Fl	SiO_2	$(Nb,Ta)_2O_5$	H_2O	Summe
1)	11.23	6.93	7.30	28.90	3.82	29.17	4.13	0.65	101.01
2)	10.77	9.70	5.59	28.79	?	29.63	5.20	2.24	99.00
3)	11.32	11.00	5.06	31.65	?	33.71	?	1.03	99.41

1) Kommt allein für die Zus. in Betracht; aus Klein-Arö, dunkel; Summe einschließlich 3.02 FeO, 2.00 TiO_2 u. 3.08 unl. Rückstand von Zirkon; nach Abzug von 1.60% O (äq. Fl) Summe 99.41. 2) Aus Klein-Arö, dunkel, D. 3.547. Summe einschließlich 2.35 TiO_2. 3) Aus Låven; Gemenge von heller mit 1/3 dunkler Abart, D. 3.51. Analysen von P. T. CLEVE. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) Spezieller Teil, 344). [S. a. CLEVE (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 503; *Geol. Fören.* **9**, (1887) 252).

b) *Mit Eisen. Ferrozirkoniumtitanatniobattantalat.* $3FeO,4ZrO_2,9TiO_2,(Nb,Ta)_2O_5$. — Ist wohl die Formel für *Strüverit.* [S. aber unter J, b) (S. 332).] Vielleicht auch $3TiTi_2O_6,2FeZr_2O_5,Fe(Nb,Ta)_2O_6$. Nach PRIOR isomorphe Mischung in diesem Mol.-Verhältnis. — Aus den Pegmatiten von Craveggia (Val Vigezzo) eisenschwarze, auf frischem Bruch lebhaft glänzende tetragonale Kristalle; a : c = 1 : 0.64561; a{101}, m{110}, s{111}. (111) : ($\bar{1}$11) = 56°57'. Isomorph mit Rutil. Härte 6. $D.^{16}$ 5.54. — Gef. von PRIOR im Mittel 44.4% TiO_2. F. ZAMBONINI (*Rend. Accad. Napoli, Februar* **1907**; *C.-B.* **1907** I, 1347; *Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 90).

Einem *Columbit* aus dem Granit am Flüßchen Tschoroch, Gouvernement Batum (Kaukasus), eisenschwarz, metallglänzend, Strich dunkelbraun, D. 5.396, Härte 6, mit 2.85% MnO, 11.16 FeO, 0.14 WO_3, 0.60 SnO_2, 0.54 ZrO_2, 62.80 Nb_2O_5, 19.72 Ta_2O_5, Summe 99.01, ist unter Vernachlässigung von Spuren Al_2O_3 und SiO_2 die Formel $mFeO.Nb_2O_5$, $m'FeO.Ta_2O_5$, $m''MnO,SnO_2,ZrO_2,WO_3$ zu geben. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 684; *C.-B.* **1903** I, 189; *N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 191).

FRITZ EPHRAIM u. HERMANN KROLL.
(Ergänzungen von FRANZ PETERS.)

Die Elemente der seltenen Erden.

A. *Systematik.* — Als „seltene Erden" [der Ausdruck trifft bei der großen Verbreitung vieler in der Natur (s. unter C.) nicht mehr zu] faßt man physikalisch und chemisch außerordentlich nahe verwandte und demgemäß in der Natur stets in Gemischen vorkommende Oxyde zusammen, die in ihrer Basizität [vgl. a. beim chemischen Verhalten] zwischen den starken Basen des Ca, Sr, Ba, Mg einerseits und den schwächeren der Al-Gruppe andererseits stehen. — Die Elemente, die sich in ihrer Stellung teilweise [vgl. unten] äußerst nahe zusammendrängen, dürften nach R. J. Meyer (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 640) vielleicht genetisch zusammenhängen. — Nach den Gruppen, die beim V. der natürlichen Verbb. Hauptbestandteil sind, unterscheidet man zwischen *Ceriterden* und *Ytterit-* oder *Gadoliniterden*. Zu den Elementen der Ceriterden gehören La, Ce, Pr, Nd, Sm. Unter den Elementen der Ytteriterden nehmen Sc und Y eine Sonderstellung ein. Die Oxyde von Eu, Gd, Tb werden als Terbinerden; die von Dy, Ho, Er, Tu als Erbinerden; die von Yb, Lu als Ytterbinerden zusammengefaßt. — Nach der Färbung der Oxyde unterscheidet man zwischen *farblosen Erden*, Oxyden des La, Ce···, Sc, Y, Gd, Te, Yb, Lu, und *bunten Erden*: Oxyden des Sm (topasgelb), Ce···· (orange bis rot), Eu (schwach rosa), Ho (rosa), Er (tief rosa), Nd (rosa bis rotviolett), Dy (hellgrün), Pr (grün), Tu (bläulichgrün?). [Über die Farbe der Salze s. unten bei den physikalischen Eigenschaften.]

Nach steigenden Atomgewichten ordnen sich die Elemente der seltenen Erden folgendermaßen:

Scandium	Sc	44.1	Gadolinium	Gd	157.3
Yttrium	Y	89.0	Terbium	Tb	159.2
Lanthan	La	139.0	Dysprosium	Dy	162.5
Cer	Ce	140.25	Holmium	Ho	163.5
Praseodym	Pr	140.6	Erbium	Er	167.7
Neodym	Nd	144.3	Thulium	Tu	168.5
Samarium	Sm	150.4	Ytterbium	Yb	172.0
Europium	Eu	152.0	Lutetium	Lu	174.0

Eine Lücke in der Reihe der X-Strahlenspektren zwischen Nd und Sm deutet auf ein noch unbekanntes Element. H. G. J. Moseley (*Phil. Mag.* [6] **27**, 703; *C.-B.* **1914** I, 1870).

Die Stellung im periodischen System ist nur für Ce in der Vertikalgruppe IV und für La, Sc und Y in der Gruppe III sicher. Meyer (*a. a. O.*, 635). Die Elemente außer Ce sind in Gruppe III zu bringen. Sie lassen sich in drei Untergruppen zu je 5 Elementen teilen: La bis Eu, Gd bis Er, Tu bis Lu, wobei zwischen Tu und Yb noch zwei Elemente fehlen. R. J. Meyer (*Die Naturwissenschaften* **2**, (1914) 781). Nach den Logarithmen der Atomvolumina kommen zur dritten (mit B und Al beginnenden) Hauptgruppe des periodischen Systems Sc, Y, La, zur vierten (hinter C, Si, Ti, Zr) Ce. Daran schließen sich als Nebengruppen Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb einerseits, Nd, Eu, Tb, Ho, Tu, Lu andererseits. E. Baur (*Z. physik. Chem.* **76**, 569; *C.-B.* **1911** I, 1775). Yb gehört nicht mit Y in die dritte Gruppe, da es viel schwächer basisch ist als Y. Seine mindestens zwei Bestandteile müssen hinter Tu als

Schlußglieder der Reihe stehen. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 268). Für die Stellung des Ce in der vierten Gruppe sprechen die komplexen Molybdate. Daß die Verbb. mit Sn Gegenteiliges ergeben, ist nicht bestimmend. G. A. Barbieri (*Atti dei Linc.* [5] **23**, (1914) I, 805). La kommt in die Gruppe III, Horizontal-Reihe 8. Die übrigen seltenen Erdmetalle mit höherem At.-Gew. schließen sich als Gruppe IV an und leiten zum Ta in Gruppe V über. In Gruppe III steht Sc in Reihe 4, Y in Reihe 6. B. Brauner (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 142; *Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 1). Die Elemente der seltenen Erden mit den Atomgewichten 138 bis 173 (La bis Yb) sind zwischen Ba und Ta in einer Horizontal-Reihe (7 bei insgesamt 9 Reihen) in Gruppe III und IV unterzubringen. Ihnen schließt sich Ta = 183 in Gruppe V unmittelbar an. Die Atomvolumina liegen wahrscheinlich auf der geraden Wertlinie Ce-W. Die seltenen Erdelemente La bis Yb sind unter Th und Zr, sowie unter Se und Ti zu setzen. C. Benedicks (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 41). Sämtliche seltenen Erdmetalle sind der Gruppe III zuzuerteilen als interperiodische Gruppe, die gewisse Analogien zu Gruppe VIII hat. Entsprechend der geringen Elektroaffinität haben die Elemente kleine Atomvolumina [die ber. werden]. B. D. Steele (*Chem. N.* **84**, (1901) 245). La, Ce, Pr, Nd sind als Untergruppe an der gewöhnlich vom La eingenommenen Stelle in Gruppe III, Reihe 8 anzuordnen. H. Biltz (*Ber.* **35**, (1902) 562). An dieser stehen außerdem noch Sm und Yb. Gruppe III wird zu IV, der auch Sc und Y in ihren gewöhnlichen Reihen angehören. J. W. Retgers (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 651). [S. ferner G. Rudorf (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 177). La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tu, Yb kommen in eine siebente (vorletzte) Periode des Systems, von deren 33 Gliedern nur 24 (Cs bis Bi) bekannt sind, Sc in eine mit K beginnende fünfte und Y in eine mit Rb beginnende sechste Periode von je 18 Gliedern. In der fünften Periode beträgt die mittlere Zunahme des At.-Gew. 2.47, in der sechsten 2.5. A. Werner (*Ber.* **38**, (1905) 914). Die seltenen Erdmetalle bilden vier Gruppen in der 7. senkrechten Reihe des Systems. Sie nehmen eine Mittelstellung zwischen den Radioelementen und den gewöhnlichen Elementen ein, da sie sich zwar nicht umwandeln, aber eine abnorm nahe chemische Verwandtschaft bei etwas verschiedenem At.-Gew. aufweisen. Bei ihrer Langlebigkeit ist es zweifelhaft, ob die geologischen Epochen zur Einstellung eines etwaigen radioaktiven Gleichgewichts genügt haben. K. Fajans (*Ber.* **46**, 422; *C.-B.* **1913** I, 1174). Die Elemente sind in der 8. (mit Xe, Cs, Ba beginnenden) bis 10. Reihe und in Gruppe III bis VIII folgendermaßen zu verteilen:

Reihe	Gruppen						
	III	IV	V	VI	VII	VIII	
8.	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 144	Sm 150	Eu 152	
9.	Gd 157	Tb 159	Dy 162	Ho 165	Er 167	Tu 169	NYb 171.7
10.	Lu 173.8	? 177	Ta 181				

Die dreiwertigen Elemente Sc, Y, La, Gd, Lu stehen in Gruppe III. Die Normalvalenzen gegen H und O sind bei La (LaH_3,La_2O_3) und Ce (CeH_4 und CeO_2) vorhanden, gegen H auch bei Pr (PrH_3) und Nd (NdH_2). Gegen O sind höhere positive Kontravalenzen anzunehmen: Die höheren Oxyde (Ozonide, Übergang zu den Okklusionen) lassen sich erhalten, wenn andere höhere Oxyde der Gruppe als O-Überträger anwesend sind. Die relativen Basizitäten, gemessen an der Hydrolysierungs-Geschwindigkeit der Sulfate, ergeben die beiden parallelen Reihen:

8. + La, (Ce), Pr, Nd, Sm —
9. + Gd, Tb, Er, (Yb) —.

Die anormale Stellung der mindestens zwölf Elemente im System zwischen Ce und Ta entspricht etwa der Stellung der Asteroiden im Sonnensystem. B. BRAUNER (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 526). Bei dieser Anordnung ist zwischen den Elementen der Yb-Reihe und der vorhergehenden ein Unterschied im At.-Gew., der für die angenommenen Lücken zu klein zu sein scheint. Der hohe Magnetismus der Er- und Ho-Elemente verweist sie vielleicht in die Eisengruppe. WEGSCHEIDER (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 528). Die geringen Unterschiede in den Eigenschaften und die Abstufung des positiven Charakters in nur verhältnismäßig engen Grenzen rechtfertigen nicht die auf fünf Gruppen auseinander gezogene Verteilung. R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, Stuttgart* **1912**, 30). Sc und Y sind mit Al zur Gruppe der Erdmetalle zusammenzustellen. Die erste Gruppe (achte) der seltenen Erden: La, Ce, Pr, Nd, ist von der zweiten (neunten): Sm, Gd, Tb, Er, Tu, Yb, zu unterscheiden. C. ZENGHELIS (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 316). Stellung in dem aus „quadratischen Gruppen" (nach den Hochfrequenzspektren) bestehenden System: J. R. RYDBERG (*Phil. Mag.* [6] **28**, 144; *C.-B.* **1914** II, 1087).

B. *Literatur.* — In der folgenden Übersicht nach der Zeitfolge sind die älteren Arbeiten, die mehr oder weniger der Geschichte angehören, vollständig, die neueren, bis auf die Sonderschriften, nur insoweit angeführt, als auf sie in dem geschichtlichen Abriß und bei dem allgemeinen Verhalten der Verbb. Bezug genommen ist. Alle anderen Literatur-Angaben wurden in den folgenden Abschnitten in den Text aufgenommen.

1751. CRONSTEDT. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1751**, 227; *Gehl.* **2**, (1804) 397.

1784. BERGMAN, T. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1784**, 121.
D'ELHUYAR. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1784**, 121.

1788. GEIJER. *Crell. Ann.* **1788** I, 229.

1789. KLAPROTH. *Beob. u. Entdeckungen aus d. Naturkunde* **3**, (1789) 147; *Beiträge* **1**, (1795) 203.

1794. GADOLIN. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1794** II, 137; *Crell. Ann.* **1796** I, 313.

1797. EKEBERG, A. G. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1797**, 156; *Crell. Ann.* **1799** II, 63; *Scher. J.* **3**, (1800) 187.

1800. KLAPROTH. *Akad. Wissensch. Berlin*, 11. Sept. **1800**; *Scher. J.* **5**, (1801) 531; *Crell. Ann.* **1801** I, 307; *Gehl.* **2**, (1804) 304.

1801. DELAMÉTHERIE, J. C. *J. Phys. Chim.* **8** bzw. **51**, (1801) 237.
HAUG, C. *Bull. soc. philom.* **2**, (1801) 158.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* **36**, (1801) 143; *Scher. J.* **5**, (1801) 552; *Crell. Ann.* **1801** I, 227.

1802. EKEBERG. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1802**, 68; *Scher. J.* **9**, (1803) 597).

1803. KLAPROTH. *Gehl.* **2**, (1803) 303, Beiträge IV, 140.
VAUQUELIN. *Ann. Chim.* **50**, (1803) 140.
HISINGER, W. u. J. BERZELIUS. *Afhandl. Fys.* **1**, (1803) 58; *Gehl.* **2**, (1804) 303, 397.

1804. VAUQUELIN. *Ann. Chim.* **54**, (1804) 28; *Gehl.* **5**, (1805) 189.

1807. KLAPROTH. *Beiträge* **4**, (1807) 142, 144; *Chem. Wörterb.* **1**, (1807) 569.

1810. THOMSON, Th. *Phil. Mag.* **36**, (1810) 278; *Gilb.* **14**, (1813) 113.

1811. HISINGER W. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1811**; *J. Phys. Chim.* **75**, (1813) 239.
BERZELIUS. *J. Phys. Chim.* **72**, (1811); *Gilb.* **12**, (1812) 50.

1813. THOMSON. *Trans. Edinb. Soc.* **6**, 384; *Ann. Phil.* **2**, (1813) 147; *Gilb.* **44**, (1813) 123.

1814. HISINGER. *Afhandl. Fys.* **3**, (1814) 283; **4**, (1814) 378; *Ann. Chim.* **94**, (1815) 108; *Schw.* **17**, (1816) 424.
BERZELIUS, J. J. *Afhandl. Fys.* **4**, (1814) 148, 217, 227, 389; *Schw.* **16**, (1816) 250, 404; *Lehrb.*, 5. Aufl., II, 177.
GAHN u. BERZELIUS. *Afhandl. Fys.* **4**, (1814) 223; *Schw.* **16**, (1816) 248.
LAUGIER. *Ann. Chim.* **89**, (1814) 306; *Schw.* **19**, (1817) 54.

1815. BERZELIUS, J. J. *Afhandl. Fys.* **5**, (1815) 39, 42.

1816. BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 60, 407; *Ann.* **3**, (1816) 26.

1817. GAHN, BERZELIUS, WALLMANN u. EGGERTZ. *Afhandl. Fys.* **7**, (1817) 76; *Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 8; *Schw.* **21**, (1817) 25.

1818. GILBERT. *Gilb.* **29**, (1818) 98.

1824. BERZELIUS. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1824**, 338; *Pogg.* **1**, (1824) 29; **3**, (1825) 210.

1825. BERZELIUS. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1825**, 11; *Pogg.* **3**, (1825) 205; **6**, (1826) 456; **7**, (1826) 28, 145, 274.
BREITHAUPT. *Pogg.* **5**, (1825) 377.

1826. MOSANDER. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1826**, 299; *Pogg.* **11**, (1827) 406; *Kastn. Arch.* **10**, (1827) 470.
WÖHLER. *Pogg.* **7**, (1826) 427; **13**, (1828) 577.
1828. HARTWELL. *Pogg.* **16**, (1828) 479.
MARX. *Jahrb. Chem. Phys.* **1**, (1828) 481; *Schw.* **52**, (1829) 481; *Berz. J. B.* **9**, (1830) 179.
1829. BONSDORFF. *Pogg.* **17**, (1829) 247.
1833. WÖHLER. *Pogg.* **27**, (1833) 80.
GÖBEL. *Jahrb. Chem. Phys.* **7**, (1833) 78; *Berz. J. B.* **14**, (1835) 131.
1834. DEMARÇAY. *Ann.* **11**, (1834) 245.
BERLIN. *Dissert., Upsala* **1834**; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 209; *Pogg.* **43**, (1838) 105.
1835. PERSOZ. *Ann. Chim. Phys.* **58**, (1835) 202; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 49.
1837. OTTO. *Pogg.* **40**, (1837) 404.
HELLER. *J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 227, 238.
1838. RAMMELSBERG. *Pogg.* **44**, (1838) 557.
1839. WÖHLER. *Pogg.* **48**, (1839) 188.
MOSANDER. *Pogg.* **46**, (1839) 648; **47**, (1839) 207; *J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 513; *Ann.* **32**, (1839) 235.
BERZELIUS. *Phil. Mag.* [3] **15**, (1839) 286.
1840. SCHEERER. *Pogg.* **51**, (1840) 468; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 460.
BOLLEY. *Ann.* **33**, (1840) 126.
1841. RAMMELSBERG. *Ber. Berl. Akad.* **1841**, 184; *Pogg.* **52**, (1841) 84.
ROSE, H. *Pogg.* **54**, (1841) 101.
1842. CHOUBINE. *Bull. Acad. Pétersb.* **1842**; *J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 443; *Pharm. C.-B.* **1842**, 791.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **55**, (1842) 482.
SCHEERER. *Pogg.* **56**, (1842) 479; **61**, (1844) 636; **67**, (1846) 96.
BERINGER. *Ann.* **42**, (1842) 138.
MOSANDER, C. G. *Förh. Skand. Naturf.* **1842**, 387; *Pogg.* **56**, (1842) 503; *Ann.* **44**, (1842) 125.
1843. MOSANDER, C. G. *Phil. Mag.* [3] **23**, (1843) 251; **28**, (1846) 241; *Pogg.* **60**, (1843) 297, 311; *Ann.* **48**, (1843) 210; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 184, 197; **30**, (1843) 276, 288.
BERTHIER. *Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 74; *Ann.* **46**, (1843) 182.
ROSE, H. *Pogg.* **59**, (1843) 111; *Ann.* **48**, (1843) 223.
BONAPARTE, L. L. *Compt. rend.* **16**, (1843) 1008; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 268.
HERMANN, R. *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 184, 197; **31**, (1844) 98.
1844. MUSPRATT. *Ann.* **50**, (1844) 259.
ERDMANN. *Pogg.* **63**, (1844) 459; *Berz. J. B.* **25**, (1846) 328.
1845. HERMANN. *J. prakt. Chem.* **34**, (1845) 182; **38**, (1846) 316; **43**, (1848) 35, 99.
SVANBERG, L. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **2**, (1845) Nr. 3, 37; *Ann.* **56**, (1845) 223; *Pogg.* **65**, (1845) 317.
1848. MARIGNAC. *Arch. phys. nat.* **8**, (1848) 265; *Ann.* **68**, (1848) 212, 258; *Oeuvres* I, 215. — *Arch. phys. nat.* **11**, (1849) 21; *Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, (1849) 209; *Ann.* **71**, (1849) 306; *J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 406; *Oeuvres* I, 226.
KERNDT. *J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 219, 228.
1849. WATTS. *J. Chem. Soc.* **2**, (1849) 140.
1850. HERMANN, R. *J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 93.
CREDNER. *Pogg.* **79**, (1850) 144.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **80**, (1850) 285.
SCHMIDT, C. *Ann.* **83**, (1852) 329.
1852. HUNT. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **14**, (1852) 341.
1853. BUNSEN. *Ann.* **86**, (1853) 265.
BUNSEN u. KJERULF. *Ann.* **86**, (1853) 286.
BERLIN. *J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 145; *Pogg.* **88**, (1853) 156.
BLAKE. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **16**, (1853) 47.
SMITH, L. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **16**, (1853) 230.
MARIGNAC. *Arch. phys. nat.* **24**, (1853) 278; *Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 148; *J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 380; *Oeuvres* I, 311. — *Arch. phys. nat.* **29**, (1855) 162; *Oeuvres* I, 353. — *Mém. Soc. phys. Genève* **14**, (1855) 201; *Oeuvres* I, 355.

1854. Blomstrand, C. W. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **11**, (1854) Nr. 9, 296; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 156.
Strecker. *J. prakt. Chem.* **64**, (1554) 386.
1855. Forbes. *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 444; **69**, (1856) 353.
Zschau. *N. Jahrb. Miner.* **1855**, 513.
1856. Damour. *Compt. rend.* **43**, (1856) 976; *Ann.* **101**, (1857) 365; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 305.
1857. Gladstone. *J. Chem. Soc.* **10**, (1857) 219; *J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 380.
1858. Damour u. Sainte-Claire Deville. *Inst.* **26**, (1858) 111.
Bunsen mit Vogler u. Jegel. *Ann.* **105**, (1858) 40, 45; *J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 200.
Holzmann. *J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 321.
Carius. *J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 352.
1859. Rose, H. *Pogg.* **107**, (1859) 591.
Rammelsberg. *Ber. Berl. Akad.* **1859**. 359; *Pogg.* **107**, (1859) 631; **108**, (1859) 40, 435; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 67.
Marignac. *Ann. Min.* [5] **15**, (1859) 221, 272; *Oeuvres* I, 640.
1860. Berlin. *Förh. Skand. Naturf.* **8**, (1860) 448.
Mayer. *J. Pharm.* **32**, 1; *Chem. N.* **2**, 27; *Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.* **9**, 401; *J. B.* **1860**, 127.
Nordenskiöld, A. E. *Pogg.* **111**, (1860) 286.
Hermann, R. *Bull. soc. Nat. Mosc.* **33**, (1860) II, 194.
Czudnowicz. *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 16, 31; **82**, (1861) 277.
Marignac. *Arch. phys. nat.* [2] **8**, (1860) 121; *Compt. rend.* **50**, (1860) 952; *Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 257; *Ann.* **116**, (1860) 359; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 426.
1861. Lange, L. Th. *J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 129.
Hermann, R. *J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 385, 406.
Holzmann. *J. prakt. Chem.* **84**, (1861) 76.
Nordenskiöld, A. E. *Pogg.* **114**, (1861) 612; *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 431.
Kirchhoff. *Abh. Berl. Akad.* **1861**, 63.
Möller, F. P. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **34**, 222; *Ann.* **120**, (1861) 241.
Rammelsberg. *Ber. Berl. Akad.* **1861**, 891; *Pogg.* **115**, (1861) 379; *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 79.
Scheibler, C. B. *De Wolframiatibus, Dissert., Königsberg* **1861**, 26.
Chydenius, J. J. *Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Dissert., Helsingfors* **1861**; *Pogg.* **119**, (1863) 43.
1862. Erdmann. *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 395.
Korovaeff. *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 482.
Holzmann. *Z. Chem.* **1862**, 668.
Bahr, J. F. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **19**, (1862) 415, 597; *Pogg.* **119** (1863) 572.
1863. Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **18**, (1863) 369; *Ann.* **131**, (1864) 368.
Nicklès, J. *Compt. rend.* **57**, (1863) 740; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 316.
1864. Bahr, J. F. *Ann.* **132**, (1864) 227.
Berlien, E. *Über die Trennung der Ceritoxyde, Dissert., Göttingen* **1864**.
Popp, O. *Über die Yttererde, Dissert., Göttingen* **1864**; *Ann.* **131**, (1864) 179, 359.
Hermann, R. *J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 113.
Nylander, C. W. G. *Acta Lund.* **1864**, Nr. 2; *N. Jahrb. Miner.* **1870**, 488.
Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **21**, (1864) 97; *Ann.* **134**, (1865) 99; *J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 277.
Damour u. Sainte-Claire Deville. *Compt. rend.* **59**, (1864) 270; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, (1864) 339.
Gibbs, W. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **37**, (1864) 352; *Chem. N.* **10**, (1864) 195, 208; *Z. Chem.* [2] **1**, (1865) 15; *J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 124.
1865. Church. *Chem. N.* **12**, (1865) 121.
Williams. *Chem. N.* **12**, (1865) 183.
Bahr. *Ann.* **135**, (1865) 376.
Winkler. *J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 410.
Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **22**, (1865) 30, 38; **25**, (1866) 112; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 166; *Ann.* **135**, (1865) 188; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 108.

1866. Bahr u. Bunsen. *Ann.* **137**, (1866) 1.
Bunsen. *Pogg.* **128**, (1866) 100; *Ges. Abh.* III, 321, 346.
Hermann, R. *J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 321, 344.
Ullik. *Ber. Wien. Akad.* [II] **52**, (1866) 115.
1867. Wöhler. *Nachr. Götting.* **1867**, Nr. 22; *Ann.* **144**, (1867) 251.
Pattinson u. Clarke. *Chem. N.* **16**, (1867) 259; *Z. Chem.* [2] **4**, (1868) 191.
Marignac. *J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 452.
1868. Wolf, C. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **46**, (1868) 53; *Z. Chem.* [2] **4**, (1868) 671.
Zschiesche. *J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 174; **107**, (1869) 65.
Rammelsberg. *Ber.* **1**, (1868) 231.
1869. Church, A. H. *Chem. N.* **19**, (1869) 121.
Sorby, H. C. *Proc. Roy. Soc.* **17**, (1869) 511; *Chem. N.* **19**, (1869) 121, 142, 181, 205; **20**, (1869) 7; *Pogg.* **138**, (1869) 58; *Ber.* **2**, (1869) 125, 193, 383.
Forbes. *Chem. N.* **19**, (1869) 277; *Ber.* **2**, (1869) 337.
Loew, O. u. H. Endemann. *New York Lyceum Ann.* 9, (1869/70) 211.
1870. Erk. *Jenaische Z.* **6**, 299; *J. B.* **1870**, 319.
Wing. *Am. J. sci. (Sill.)* [2] **49**, (1870) 356; *Ber.* **3**, (1870) 309.
Sonnenschein. *Ber.* **3**, (1870) 631; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 494.
Huggins. *Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 546; *Phil. Mag.* [4] **40**, (1870) 302.
Sorby, H. C. *Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 197; *Ber.* **3**, (1870) 146.
1871. Knop, A. *Ann.* **159**, (1871) 45.
Mendelejeff. *Bull. Acad. Pétersb.* [2] **16**, (1871) 45; *Pogg.* **144**, (1871) 609.
1872. Rammelsberg. *Ber. Berl. Akad.* **1871**, 191, 584; **1872**, 578.
Nordenskiöld, A. E. *Geol. Fören.* **1**, 7; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 535.
Horner. *Chem. N.* **26**, (1872) 109, 285.
Church. *Chem. N.* **26**, (1872) 130.
Djurberg. *Upsala Låkarefören Förh.* **6**, (1872) 691; *N. Jahrb. Pharm.* **36**, (1872) 337.
1873. Cleve, P. T., u. Höglund. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1**, (1873) Nr. 8; *Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 193, 289.
Stolba. *Ber. Böhm. Ges.*, Nov. **1873**; *J. B.* **1873**, 260.
Rammelsberg. *Ber.* **6**, (1873) 84; *Pogg.* **150**, (1873) 208.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **76**, (1873) 1080.
Marignac. *Arch. phys. nat.* [2] **46**, (1873) 193, 204; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 56, 67; *Oeuvres* II, 556.
Horner. *Chem. N.* **28**, (1873) 282.
Mendelejeff. *J. russ. phys. Ges.*; *Ann.* **168**, (1873) 45; *Ber.* **6**, (1873) 558.
Thalén. *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **12**, (1873) Nr. 4; *Bull. soc. chim.* [2] **22**, (1874) 152.
1874. Cleve, P. T. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 7, 8, 12; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 196, 246, 344.
Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **51**, (1874) 45, 48.
Frerichs. *Ber.* **7**, (1874) 798.
Jolin, S. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 14; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 533.
Kruis. *Dingl.* **212**, (1874) 347.
Pettersson. *Ber.* **7**, (1874) 477.
Thomson. *Ber.* **7**, (1874) 31; *Thermochem. Unterss.* **1882**, I, 372.
Topsöe. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 5; *Bull. soc. chim.* [2] **22**, (1874) 353.
1875. Brauell, A. *Beiträge z. Kenntnis des Cerium, Dissert., Jena (Bonn)* **1875**.
Bührig. *J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 215, 231.
Bunsen. *Pogg.* **155**, (1875) 230, 366, 375; *Ges. Abhandl.* III, 378.
Hillebrand u. Norton. *Pogg.* **155**, (1875) 633; **156**, (1875) 466.
Joly, A. *Compt. rend.* **80**, (1875) 267; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 66.
Nilson, L. F. *Nova Acta Upsal.* [3] **9**, (1875) Nr. 7; *Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 260, 353, 409. *Researches on the salts of selenious acid. Upsala* **1875**.
Pettersson, O. *Nova Acta Upsal.* [3] **9**, (1875) Nr. 4; *Ber.* **9**, (1876) 1559, 1676.
Phillips. *Chem. N.* **31**, (1875) 268, 280; **32**, (1875) 176.
Radominsky. *Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 177.
1876. Ahlén, J. E. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) Nr. 8; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 365.
Frey. *Ann.* **183**, (1876) 367.

1876. Hillebrand. *Pogg.* **158**, (1876) 71.
Lippich. *Ber. Wien. Akad.* **1876**, 93.
Nilson, L. F. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **33**, (1876) Nr. 7; *Ber.* **9**, (1876) 1056, 1142, 1722; *Nova Acta Upsal.* [3] **9**[a], (1877) Nr. 15; *Bull. soc. chim.* [2] **28**, (1877) 163.
Rammelsberg. *Ber.* **9**, (1876) 1580.
Smith, W. F. *Über Didymium u. Lanthanium, Dissert., Göttingen* **1876**.
Wyrouboff. *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 444.
1877. Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **59**, (1877) 176.
Engström, N. *Undersökning af några mineral, som innehålla sällsynta Jordarter, Dissert., Upsala* **1877**.
Mallet, J. W. *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 397.
Smith, J. L. *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 559; **14**, (1877) 559; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 259.
Vincent. *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 194.
1878. Brown, G. W. *Chem. N.* **38**, (1878) 269.
Cleve, P. T., u. Nylander. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.*; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878) 492; *Ber.* **11**, (1878) 910.
Cossa. *Compt. rend.* **87**, (1878) 377; *Ber.* **11**, (1878) 1837.
Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [2] **61**, (1878) 273; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 238; *Compt. rend.* **87**, (1878) 559, 600, 632, 634, 933.
Frerichs. *Ber.* **11**, (1878) 1151.
Frerichs u. Smith. *Ann.* **191**, (1878) 331.
Gerland, B. W. *Ber.* **11**, (1878) 1837; *Chem. N.* **38**, (1878) 136.
Greenish. *Pharm. J.* [3] **7**, 909; *J. B.* **1878**, 245.
Marignac. *Arch. phys. nat.* [2] **61**, (1878) 283; **63**, (1878) 172; **64**, (1878) 87; *Compt. rend.* **87**, (1878) 281, 578; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 247; *Oeuvres* II, 669, 683.
Pettersson. *Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1878) Nr. 2.
Rammelsberg. *Ber. Berl. Akad.* **1878**, 656.
Smith, L. *Compt. rend.* **87**, (1878) 145, 146, 148, 831; *Arch. phys. nat.* [2] **63**, (1878) 165.
Soret. *Arch. phys. nat.* [2] **63**, (1878) 90; *Compt. rend.* **86**, (1878) 1062.
Stolba. *Ber. Böhm. Ges.*; *J. B.* **1878**, 1059.
1879. Bührig. *Dingl.* **231**, (1879) 77.
Cleve, P. T. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **36**, (1879) Nr. 2 u. 7; *Compt. rend.* **89**, (1879) 419, 478, 708; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 195, 486.
Cossa. *Gazz. chim. ital.* **9**, (1879) 118; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 447.
Dahll, T. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **36**, (1879); *Compt. rend.* **89**, (1879) 47.
Hermann, R. *J. prakt. Chem.* [2] **19**, (1879) 172.
Humpidge u. Burney. *J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 111.
Kopp. *Ber.* **12**, (1879) 868.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **88**, (1879) 322, 323, 1167, 1342; **89**, (1879) 212, 516; *Arch. phys. nat.* [3] **2**, (1879) 119.
Nilson, L. F. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **36**, (1879) Nr. 3; *Ber.* **12**, (1879) 551, 554; *Compt. rend.* **88**, (1879) 642, 645.
Sella. *Atti dei Linc.* [3] **3**, (1878/79) 26; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 631.
Smith, J. L. *Compt. rend.* **89**, (1879) 480; *Nat.* **21**, (1879) 146.
Smith u. Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **88**, (1879) 1167.
Soret, J. L. *Compt. rend.* **88**, (1879) 422, 521, 1077; **89**, (1879) 521.
Stolba. *Ber. Böhm. Ges.* **1879**, 11; *J. B.* **1879**, 1044.
1880. Ahlén, J. E. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 8 u. 21.
Cleve, P. T. *Compt. rend.* **91**, (1880) 328, 381.
Cossa. *Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 465, 467.
Cossa u. Zecchini. *Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 225; *Ber.* **13**, (1880) 1861.
Delafontaine. *Arch. phys. nat.* [3] **3**, (1880) 246, 250; *Compt. rend.* **90**, (1880) 221.
Marignac, C. *Arch. phys. nat.* [3] **3**, (1880) 413; *Compt. rend.* **90**, (1880) 899; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 535; *Oeuvres* II, 692.
Nilson, L. F. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 6; *Ber.* **13**, (1880) 1430, 1439; *Compt. rend.* **91**, (1880) 56, 118.

1880. Nilson u. O. Pettersson. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 6; *Ber.* **13**, (1880) 1459; *Compt. rend.* **91**, (1880) 232.
Prochazka, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2**, (1880) 213.
Smith, E. F. *Ber.* **13**, (1880) 751.
Soret. *Arch. phys. nat.* [3] **4**, (1880) 261; *Compt. rend.* **91**, (1880) 378.
Stolba. *Chem. N.* **41**, (1880) 31.
Thalén. *Compt. rend.* **91**, (1880) 326, 376.
1881. Brauner, B. *Tagebl. Naturf.* **1881**, 48; *Chem. Ztg.* **5**, (1881) 791; *Ber.* **14**, (1881) 1944.
Brauner u. Watts. *Ber.* **14**, (1881) 48; *Phil. Mag.* [5] **11**, (1881) 60.
Crookes. *Proc. Roy. Soc.* **32**, (1881) 256; *Chem. N.* **43**, (1881) 237.
Delafontaine. *Compt. rend.* **93**, (1881) 63.
Löw. *Ber.* **14**, (1881) 1144, 2441.
Mendelejeff. *J. russ. phys. Ges.* **13**, (1881) 517; *Ber.* **14**, (1881) 2821; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 139.
Phipson, T. L. *Compt. rend.* **93**, (1881) 387; *Ber.* **14**, (1881) 2226; **15**, (1882) 526; *Chem. N.* **43**, (1881) 283; **44**, (1881) 73, 138, 191; **45**, (1882) 61.
Brauner, B. *Ber. Wien. Akad.* [II] **84**, (1881) 1165; **86**, (1882) 168; *Monatsh.* **3**, (1882) 1, 486.
1882. Cleve, P. T. *Compt. rend.* **94**, (1882) 1528; **95**, (1882) 33, 1225.
Hartley. *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 202.
Roscoe. *Ber.* **15**, (1882) 1274; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 277.
Roscoe u. Schuster. *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 283.
1883. Brauner, B. *J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 278; *Chem. N.* **47**, (1883) 175.
Cleve, P. T. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **40**, (1883) Nr. 7; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 151, 287; *Compt. rend.* **97**, (1883) 94.
1884. Bauer, A. *Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle. Dissert., Freiburg* **1884**.
Cossa, A. *Compt. rend.* **98**, (1884) 990; *J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 383.
Högbom, A. G. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **41**, (1884) Nr. 5; *Bull. soc. chim.* [2] **42**, (1884) 2.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **99**, (1884) 525.
1885. Auer von Welsbach. *Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, (1885) 318; *Monatsh.* **6**, (1885) 477.
Brauner, B. *Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, (1885) 814; *Monatsh.* **6**, (1885) 785.
Cleve, P. T. *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) Nr. 1, 3; *Chem. N.* **51**, (1885) 145; **52**, (1885) 227, 255, 264, 278, 291; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 53, 162, 359.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **100**, (1885) 605, 607, 1437; **101**, (1885) 552, 588.
Linnemann, E. *Monatsh.* **6**, (1885) 335.
1886. Blomstrand, W. C. *J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 483.
Cleve, P. T. *Chem. N.* **53**, (1886) 30, 45, 67, 80, 91, 100.
Crookes, W. *Proc. Roy. Soc.* **40**, (1886) 77, 236, 502; *Chem. N.* **53**, (1886) 75, 133; **54**, (1886) 13, 27, 28, 39, 40, 54, 63, 76, 155; *Compt. rend.* **102**, (1886) 506, 646, 1464.
Demarçay, E. *Compt. rend.* **102**, (1886) 1551; *Ber.* **19**, (1886) 650.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **102**, (1886) 153, 395, 647, 899, 1003, 1005, 1436, 1536; **103**, (1886) 113, 627.
Linnemann, E. *Monatsh.* **7**, (1886) 121.
1887. Becquerel, H. *Compt. rend.* **104**, (1887) 165, 777, 1691; *Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 257.
Chroustschoff, K. von. *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **46**, (1887) 329; *Chem. N.* **59**, (1889) 234; *Chem. Ztg.* **14**, (1890) 272.
Crookes, W. *Proc. Roy. Soc.* **42**, (1887) 111; *Chem. N.* **55**, (1887) 107, 119, 131; **56**, (1887) 59, 62, 72, 81.
Demarçay, E. *Compt. rend.* **104**, (1887) 580; **105**, (1887) 276.
Didier, P. *Recherches sur quelques combinaisons du cérium, Thèse, Paris* **1887**.
1889. Duboin, A. *Recherches sur quelques combinaisons de l'yttrium, Thèse, Paris* **1889**.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **108**, (1889) 165.
1890. Bettendorff. *Ann.* **256**, (1890) 159.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **110**, (1890) 24, 67; **111**, (1890) 393, 409, 472, 474; *Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 53.

1891. Bettendorff. *Ann.* **263**, (1891) 164.
Bröckelmann, K. *Beiträge zur Kenntnis der Elemente der Cerium- und Yttriumgruppe, Dissert., Erlangen* **1891**.
Krüss, G. *Ann.* **265**, (1891) 1.
Schmidt, A. *Über die Einw. von Mg auf Chloride, Dissert., Tübingen* **1891**.
1892. Bettendorff. *Ann.* **270**, (1892) 376.
Forsling. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **18**, (1892) Nr. 4.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **114**, (1892) 576.
Loose, A. *Studien über die seltenen Erden aus der Cer- und Yttergruppe, Dissert., München* **1892**.
Richmond, H. von, u. H. Off. *J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 491; *Chem. N.* **65**, (1892) 257.
Schottländer. *Ber.* **25**, (1892) 378, 569.
1893. Demarçay, E. *Compt. rend.* **117**, (1893) 154, 163.
Forsling. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **18**, (1893) Nr. 10.
Gibbs, W. *Proc. Am. Acad.* **28**, 260; *Am. Chem. J.* **15**, (1893) 546.
Hofmann, K. *Über die Terbinerde, Dissert., München* **1893**.
Hofmann, K., u. G. Krüss. *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 407; **4**, (1893) 27.
Krüss, G. *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 44, 60, 108, 352.
Krüss, G., u. A. Loose. *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 92; **4**, (1893) 161.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **116**, (1893) 611, 674; **117**, (1893) 199.
1894. Dennis, L. M., u. F. L. Kortright. *Am. Chem. J.* **16**, (1894) 79; *Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 35.
Dennis, L. M., u. W. H. Magee. *J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 649; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 250.
Rowland, H. A. *John Hopkins Univ. Circ., Mai* **1894**; *Chem. N.* **70**, (1894) 68.
1895. Brauner, B. *Ber. Böhm. Ges.* **1895**; *Chem. N.* **71**, (1895) 283.
Lecoq de Boisbaudran. *Compt. rend.* **121**, (1895) 709.
Schützenberger, P. *Compt. rend.* **120**, (1895) 663, 962, 1143.
1896. Barrière, P. *Chem. N.* **74**, (1896) 159, 212, 259.
Crookes, W. *Chem. N.* **74**, (1896) 259.
Delafontaine. *Chem. N.* **73**, (1896) 284.
Demarçay, E. *Compt. rend.* **122**, (1896) 728.
Drossbach, G. P. *Ber.* **29**, (1896) 2452.
Glaser, C. *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 782.
Schützenberger, P., u. O. Boudouard. *Compt. rend.* **122**, (1896) 697.
Urbain. *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 338, 347.
1897. Boudouard, O. *Compt. rend.* **125**, (1897) 772, 1096.
Chroustschoff, K. von. *J. russ. phys. Ges.* **29**, 206; *C.-B.* **1897** I, 329.
Delafontaine. *Chem. N.* **75**, (1897) 229.
Dennis, L. M., u. E. M. Chamot. *J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 799.
Schützenberger, P., u. O. Boudouard. *Compt. rend.* **124**, (1897) 481.
Shapleigh, W. *Chem. N.* **76**, (1897) 41.
Urbain. *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 98.
Urbain u. Boudischowsky. *Compt. rend.* **124**, (1897) 618.
Wyrouboff u. Verneuil. *Compt. rend.* **124**, (1897) 1230, 1300; **125**, (1897) 950; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 679.
1898. Demarçay, E. *Compt. rend.* **126**, (1898) 1039.
Forsling. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **23**, (1898) Nr. 5.
Haber, L. *Monatsh.* **18**, (1898) 687, 698.
Kölle, G. *Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**.
Roelig, H. *Beiträge zur Kenntnis der seltenen Erden des Cerits, Dissert., München* **1898**.
Schéele, C. von. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **24**, (1898/99) II, Nr. 1; *Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 315; **18**, (1898) 352.
Urbain. *Compt. rend.* **126**, (1898) 535; **127**, (1898) 107; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 376, 381.
Wyrouboff u. Verneuil. *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 219; *Compt. rend.* **126**, (1898) 340; **127**, (1898) 412.
1899. Crookes, W. *Proc. Roy. Soc.* **65**, (1899) 237; *Chem. N.* **79**, (1899) 212; **80**, (1899) 49.
Debierne, A. *Compt. rend.* **129**, (1899) 593.
Forsling. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **24**, (1899) Nr. 7.

1899. Gittelssohn, K. *Über die Einw. von Alkaliortho- und -pyrophosphaten auf Ceriverbb., Dissert., Berlin* **1899**.
Job, A. *Compt. rend.* **128**, (1899) 101, 178, 1098.
Muthmann, W., u. L. Stützel. *Ber.* **32**, (1899) 2654, 3413.
Stützel, L. *Zur Kenntnis der seltenen Erden des Cerits, Dissert., München*, **1899**.
Urbain, G. *Recherches sur la séparation des terres rares, Thèse, Paris* **1899**.
Wyrouboff u. Verneuil. *Compt. rend.* **128**, (1899) 331, 501, 1573; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 118.
1900. Böhm, C. R. *Die Zerlegbarkeit des Pr u. Darst. seltener Erden mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode, Dissert., München* **1900**.
Chavastelon. *Compt. rend.* **130**, (1900) 781.
Curtius u. Darapsky. *J. prakt. Chem.* [2] **61**, (1900) 408.
Demarçay, E. *Compt. rend.* **130**, (1900) 1019, 1185, 1469; **131**, (1900) 387.
Drossbach, G. P. *Ber.* **33**, (1900) 3506.
Kunheim, E. *Über die Einw. des Lichtbogens auf Gemische von Sulfaten mit Kohle, Dissert., Berlin* **1900**.
Muthmann, W., u. R. Böhm. *Ber.* **33**, (1900) 43.
Pissarjewsky. *J. russ. phys. Ges.* **32**, (1900) 609; *Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 390.
Scheéle, C. von. *Om Praseodym och några af dere föreningar, Dissert., Upsala* **1900**; *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 53.
Schiffer, E. Chr. *Das Verhalten der Ceritoxyde gegen Al bei hohen Tempp., Dissert., München* **1900**.
Urbain, G. *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 184.
1901. Baskerville, Ch. *J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 761; *Chem. N.* **84**, (1901) 179, 187.
Baur, E., u. R. Marc. *Ber.* **34**, (1901) 2460.
Behrens, H. *Arch. néerland.* [2] **5**, (1901) 72.
Bodman, G. *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 254.
Demarçay, E. *Compt. rend.* **132**, (1901) 1484.
Drossbach, G. P. *Z. angew. Chem.* **1901**, 656.
Hofmann, K. A., u. W. A. A. Prandtl. *Ber.* **34**, (1901) 1064.
Jacobi, R. *Die Doppelnitrate des vierwertigen Ce u. des Th, Dissert., Berlin* **1901**.
Kraus, E. H. *Über einige Salze der seltenen Erden, Dissert., München* **1901**.
Matignon, C. *Compt. rend.* **133**, (1901) 289.
Matignon u. Delépine. *Compt. rend.* **132**, (1901) 36.
Pfeiffer, P. *Beitrag zur Chemie der Molekülverbb., Habilitationsschrift, Zürich* **1901**.
Prandtl, W. A. A. *Über einige neue Bestandteile des Euxenits, Dissert., München* **1901**.
Schilling, J. *Beiträge zur Chemie des Th, Dissert., Heidelberg* **1901**.
Stevens, H. *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 41.
Urbain, G. u. E. *Compt. rend.* **132**, (1901) 136.
1902. Böhm, C. R. *Z. angew. Chem.* **1902**, 372.
Drossbach, G. P. *Ber.* **35**, (1902) 2826. *D. R.-P.* 143106 (1902).
Forsling. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902) Nr. 1.
Holm, H. *Beitrag zur Kenntnis des Cers, Dissert., München* **1902**.
Holmberg, O. *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902/3) II, Nr. 5.
Jefferson, A. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 540.
Marc, R. *Die Kathodoluminescenz-Spektren der seltenen Erden u. Unterss. über die Erden der Yttergruppe, Dissert., München* **1902**.
Meyer, R. J. *Z. anorg. Chem.* **33**, (1902) 31, 113.
Meyer, R. J., u. M. Koss. *Ber.* **35**, (1902) 672, 2622, 3740.
Metzger, Ll. J. *A new separation of Th from Ce, La and Di, Thesis, New-York* **1902**.
Muthmann, Hofer u. Weiss. *Ann.* **320**, (1902) 231.
Postius, K. Th. *Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**.
Reitinger, J. *Analyt. Unterss. über die natürlichen Phosphate der Ceriterden u. Yttererden sowie über Zirkon- u. Titanmin., Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**.
Weiss, L. *Über die Darst. der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**.

1903. Auer von Welsbach. *Ber. Wien. Akad.* [IIᵃ] **112**, (1903) 1037.
Brauner. *Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 207.
Brauner, B., u. A. Batěk. *Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 103.
Hartwell, B. L. *The precipitation of Ce, La, Nd, Pr, Th and Zr by certain organic bases, Thesis Univ. Pennsylvania, Easton* **1903**; *J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1128.
Kraft, K. *Unterss. über das Cer u. das La, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1903**.
Mühlbach, E. *Über die Elektrolyse von Cerosalzen, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1903**.
Plaut, G. *Über die Sulfate u. Doppelsulfate des vierwertigen Ceriums, Dissert., Bern (Berlin)* **1903**.
Urbain u. Lacombe. *Compt. rend.* **137**, (1903) 792; **138**, (1904) 627.
Wolff, H. *Beiträge zur Kenntnis der Cerverbb., Dissert., Bonn* **1903**.
Wyrouboff u. Verneuil. *La chimie des terres rares, Paris* **1903**.

1904. Aichel, O. *Die Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1904**.
Aufrecht, A. *Die Lichtabsorption von Pr-Salz-Lsgg. im Zusammenhang mit ihrem Dissoziationszustand in Lsgg., Dissert., Berlin* **1904**.
Baskerville, Ch. *The Sun, New York*, 9. April **1904**.
Baskerville u. G. F. Catlett, bzw. H. Holland, bzw. E. G. Moss, bzw. R. Stevenson, bzw. J. W. Turrentine. *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 75, 71, 67, 54, 46.
Baur, E. *Ber.* **37**, (1904) 795.
Brauner, B., u. J. Picek. *Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 322.
Dehnicke, J. *Beiträge zur Kenntnis der Verbb. des dreiwertigen Ce u. La, Dissert., Berlin* **1904**.
Engler, C. *Ber.* **37**, (1904) 49.
Hiller, W. *Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**.
Kellner, J. *Das Lanthanspektrum, Dissert., Bonn* **1904**.
Koss, M. *Beiträge zur Abscheidung u. Best. des Cers, Dissert., Berlin* **1904**.
Muthmann, W. *Ann.* **331**, (1904) 60.
Muthmann u. H. Beck, bzw. L. Weiss. *Ann.* **331**, (1904) 46, 58, bzw. 1.
Nieszytka, Th. *Naphthalinsulfosaure Salze des Cers, Dissert., Halle* **1904**.
Scheidemandel, J. *Über die Gewinnung der seltenen Erdmetalle durch Schmelzelektrolyse, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1904**.
Schilling, J. *Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche, München u. Berlin* **1904**.
Urbain, G. *Compt. rend.* **139**, (1904) 736.
Urbain u. Lacombe. *Compt. rend.* **138**, (1904) 84.

1905. Aars, L. Andersen. *Über die anal. Best. von Be u. den sogenannten seltenen Erden, Dissert., Freiburg (Kristiania)* **1905**, *C.-B. Miner.* **1907**, 248.
Arnold, L. *Beiträge zur Kenntnis des Er, Dissert., Erlangen* **1905**.
Bertram, M. *Die Bogenspektren von Nd und Pr, Dissert., Bonn* **1905**.
Böhm, C. R. *Die Darst. der seltenen Erden,* 2 Bände, *Leipzig* **1905**.
Crookes, W. *Chem. N.* **92**, (1905) 273.
Herramhof, H. *Unterss. über Scharffeuerfarben für Hartporzellan u. Unters. der Spektren einiger seltenen Erden, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1905**.
Hermann, L. *Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1905** (*Memmingen* **1906**).
Müller, B. *Unterss. über die quant. Best. einiger seltenen Erden, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1905**.
Rech, W. *Die Absorptionsspektra von Neodym- u. Praseodymchlorid, Dissert., Bonn* **1905** [gedruckt 1906].
Rütten, Ch. *Das Bogenspektrum von Sm, Dissert., Bonn* **1905**.
Urbain, G. *Compt. rend.* **140**, (1905) 1233; **141**, (1905) 521, 954.
Wyrouboff, G., u. A. Verneuil. *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 441; **9**, (1906) 289.

1906. Beck, H. *Beiträge zur Kenntnis der Metalle der Cergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1906**.
Beck, J. *Verss. über elektrolytische Oxydation u. Reduktion, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1906**.

1906. Bodman, G. *Om isomorfi mellan salter af vismut och de sällsynta jordmetallerna, Akad. Afh., Upsala* **1906**.
Eberhard, G. *Ber. Berl. Akad.* **1906**, 384.
Holmberg, O. *Om framställning af ren Neodymoxid och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta jordarter, Akad. Afh., Upsala* **1906**; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 83.
Marc, R. *Ber.* **39**, (1906) 1392.
Matignon, C. *Compt. rend.* **142**, (1906) 276; *Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 243, 364, 386, 402, 426, 433, 440.
Urbain, G. *J. Phys. Chim.* **4**, (1906) 31, 105, 232, 321; *Compt. rend.* **142**, (1906) 405, 785.

1907. Anderson, J. A. *Absorption and Emission Spectra of Nd and Er Compounds, Thesis, Baltimore* **1907**.
Auer von Welsbach. *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **116**, (1907) 1425; *Monatsh.* **27**, (1906) 935.
Burger, A. *Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**.
Langlet, A. *Ark. Kem. Min.* **2**, (1907) Nr. 32.
Schaefers, B. *Über den Einfluß des säurebildenden Bestandteiles auf die Absorptionsspektra des Nd, Dissert., Bonn* **1907**.
Schweitzer, A. *Analyt. Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Berlin* **1907**.
Urbain, G. *Compt. rend.* **145**, (1907) 759.
Wirth, F. *Beiträge zur Kenntnis seltener Erden, Dissert., Halle* **1907**.
Wyrouboff, G. *Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 299.

1908. Auer von Welsbach. *Monatsh.* **29**, (1908) 181.
Crookes, W. *Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 516; *Phil. Trans.* **209**, (1909) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 349.
Erdmann, H., u. Th. Nieszytka. *Ann.* **361**, (1908) 166.
Erdmann, H., u. F. Wirth. *Ann.* **361**, (1908) 190.
Hofmann, K. A., u. O. Burger. *Ber.* **41**, (1908) 308.
James, C. *J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 182; *Chem. N.* **97**, (1908) 61.
Kilian, H. F. C. *Beiträge zur Kenntnis der Verbb. des drei- u. vierwertigen Ceriums, Dissert., Bonn* **1908**
Kolb, A. *Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 123.
Lenher, V. *J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 572.
Meyer, R. J. *Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 134.
Mitscherlich, H. *Über die Darst. fl. u. fester Chloride in der Wechselstrom-Hochspannungsflamme, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1908**.
Schubert, A. *Löslichkeitsbestt. an schwerl. Salzen seltener Erdmetalle, Dissert., Bonn* **1908**.
Urbain, G. *Compt. rend.* **146**, (1908) 406; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 730.

1909. Benner, R. C. *The fractionation of the Yttrium Earths by means of the Succinates, Thesis, Madison (Wisc.)* **1909**; *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 50.
James, C., u. W. F. Laugelier. *J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 913.
Rimbach, E., u. H. F. C. Kilian. *Ann.* **368**, (1909) 101, 110.
Stoddart, Ch. W. *New separation in the Y-Group by means of Stearates and Selenates, Thesis, Madison (Wisc.)* **1909**.
Urbain, G. *Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 133; *Compt. rend.* **149**, (1909) 37; *Chem. Ztg.* **33**, (1909) 745; *Rad.* **6**, (1909) 66; *Chem. N.* **100**, (1909) 73.
Urbain, Bourion u. Maillard. *Compt. rend.* **149**, (1909) 127.

1910. Bourion, F. *Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 547; **21**, (1910) 49.
Crookes, W. *Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, (1910) 79.
Hill, Ch. W. *The separation of the Gadolinium Earths as Stearates, Thesis, Madison (Wisc.)* **1910**.
James, C. *J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 517.
Kellermann, H. *Über die Darst. des metall. Cers u. seine Verbb. mit As u. Sb, Dissert., Berlin* [Techn. Hochschule] **1910**.
Meyer, R. J., u. H. Winter. *Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 398.
Müller, J. H. *The action of Salicylic Acid upon the metallic acids, Thesis, Philadelphia* **1910**.
Ohl, A. *Zur Kenntnis des Dysprosiums, Dissert., Zürich* **1910**.
Wigdorow, S. *Zur Kenntnis der Doppelsalze der Elemente der Ceriterden, Dissert., Zürich* **1910**.

1911. Auer von Welsbach, C. *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **120**, (1911) 193; *Monatsh.* **32**, (1911) 89, 373; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 439.
Baxter, G. P., u. H. C. Chapin. *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1; *Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 1.
Baxter, G. P., u. T. St. Woodward. *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 270.
Hicks, W. Br. *The use of Sulphur Monochloride in the decomposition and analysis of the Rare Earth Minerals, Thesis, Univ. Pennsylvania, Philadelphia* **1911**.
Hirsch, A. *The preparation and properties of metallic Cerium, Thesis, Madison (Wisc.)* **1911**; *J. Ind. Eng. Chem.* **3**, (1911) 880; **4**, (1912) 65.
James, C. *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1332.
Jantsch, G., u. S. Wigdorow. *Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 221.
Meyer, R. J. *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 65.
Stoddart, C. W., u. C. W. Hill. *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1076.
Urbain, G. *Compt. rend.* **152**, (1911) 141.
Urbain, G., u. P. Bourion. *Compt. rend.* **153**, (1911) 1155.
Winter, H. *Über Vorkommen u. Reindarst. des Sc, Dissert., Berlin* **1911**.
1912. Ball, W. C. *Proc. Roy. Soc.* [A] **87**, (1912) 121.
Barnebey, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1171.
Böhm, C. R. *Die Dissertationen über seltene Erden, Charlottenburg* **1912**; *Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 758.
Dafert, F. W., u. R. Miklauz. *Monatsh.* **33**, (1912) 911.
Dennis, L. M., u. C. W. Bennett. *J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 7.
James, C. *J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 757; *Chem. N.* **106**, (1912) 15, 28.
James, C., F. M. Hoben u. C. H. Robinson. *J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 276; *Chem. N.* **105**, (1912) 121.
Jantsch, G. *Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 303.
Jones, H. C., u. J. San Guy. *Physikal. Z.* **13**, (1912) 649.
Joye, P., u. Ch. Garnier. *Compt. rend.* **154**, (1912) 510.
Meyer, R. J., u. H. Goldenberg. *Nernst-Festschr.* **1912**, 302.
Meyer, R. J., u. O. Hauser. *Die Analyse der seltenen Erden u. der Erdsäuren, Stuttgart* **1912**.
Sandler, E. *Über die Darst. von Cersilicium, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1912**.
Wassjuchnow, A. *Beiträge zur Kenntnis der Komplexbildung u. Löslichkeit von Verbb. seltener Erden, Dissert., Berlin* **1912**.
1913. Auer von Welsbach, C. *Monatsh.* **34**, (1913) 1713; *Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 58.
Bekk, J. *Über die Verwendung des Cerdioxyds zur Elementaranalyse, Dissert., Berlin* **1913**.
Damiens, A. *Compt. rend.* **157**, (1913) 214; *Bull. soc. chim.* [4] **15**, (1914) 370.
Grünkraut, A. *Über die Glykolate der seltenen Erden, Dissert., Zürich* **1913**.
Grünzweig, M. *Die Gesamttensionen der Sulfate einiger seltener Erden, Dissert., Darmstadt* **1913**.
James, C., u. J. E. Robinson. *J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 754.
Jantsch, G., u. A. Grünkraut. *Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 305.
Joye, P. *Arch. phys. nat.* [4] **36**, (1913) 41, 113, 431.
Katz, S. H., u. C. James. *J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 872; *Chem. N.* **108**, (1913) 25.
Mayer, E. *Zur Kenntnis der Acetylacetonate der seltenen Erden, Dissert., Zürich* **1913**.
Meyer, R. J., u. M. Weinheber. *Ber.* **46**, (1913) 2672.
Meyer, R. J., u. J. Wuorinen. *Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 7.
Scholvien, W. *Über die Beziehungen zwischen der Wasserlöslichkeit von Oxalaten der alkal. u. seltenen Erden zu ihrer Löslichkeit in sehr verd. Säuren, sowie über den Einfluß der Korngröße, Dissert., Berlin* **1913**.
Vogel, R. *Z. anorg. Chem.* **84**, (1913) 323.
Wöhler, L., u. M. Grünzweig. *Ber.* **46**, (1913) 1726.
Wuorinen, J. *Über die Reindarst. u. das Atomgew. des Yttriums, Dissert., Berlin* **1913**.
1914. Barbieri, G. A. *Atti dei Linc.* [5] **23**, (1914) I, 805.
Browning. *Compt. rend.* **158**, (1914) 1679.
Hofmann, K. A., u. K. Höschele. *Ber.* **47**, (1914) 238.

HOLDEN, H. C., u. C. JAMES. *J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 638.
KATZ, S. H., u. C. JAMES. *J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 779.
MEYER, R. J. (teilweise mit BODLÄNDER, DRAPIN, WASSJUCHNOW). *Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 257.
MORGAN, J. C., u. C. JAMES. *J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 10; *Chem. N.* **109**, (1914) 13.
STERBA-BÖHM, J. *Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 289.
WIRTH, F. *Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 1, 9.

C. *Vorkommen.*

a) *Allgemeines.* — Den fast nur auf Skandinavien und den Ural beschränkten früheren Fundplätzen der Mineralien der seltenen Erdmetalle haben sich etwa seit der Jahrhundertwende so viele neue zugesellt, daß bei der Verbreitung über die ganze Erde von „seltenen Erden" eigentlich nicht mehr gesprochen werden kann. — Die Mineralien bilden keine Oxydations- und Zementationszonen. P. KRUSCH (*Z. prakt. Geol.* **15**, 129; *C.-B.* **1907** II, 264). Ihr Muttergestein ist überwiegend Gneis und Granit. Vgl. z. B. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474; *Z. Kryst.* **11**, (1891) 88); O. A. DERBY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 308) [Brasilien und Nordamerika]; T. L. PHIPSON (*Chem. N.* **73**, (1896) 145); TH. VOGT (*C.-B. Miner.* **1911**, 373) [Norwegen]. Das V. in den Pegmatitgängen der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite hat W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) Allgemeiner [Ia] und Spezieller Teil [Ib]) geologisch und namentlich mineralogisch eingehend untersucht. Die pneumatolytischen Vorgänge haben die Nb, Ta, Th, Ce, La, Di, Y usw. enthaltenden Mineralien vorzugsweise auf den granitischen Pegmatitgängen, die Zr aufweisenden überwiegend auf den nephelinsyenitischen angehäuft. BRÖGGER (Ia, 209). Außer in den Pegmatiten Norwegens [vgl. a. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **42**, (1906) 317)] finden sich in denen Madagaskars primär Blomstrandin, Euxenit und Fergusonit, A. LACROIX (*Compt. rend.* **152**, (1911) 559), sowie andere Mineralien, wie die Tabellen bei der Cerit- und bei der Ytteritgruppe zeigen. In Vergesellschaftung mit Epidot findet sich im Granit Orthit (Allanit) bei Wexiö in Schweden, Sillböle (Finnland), Striegau, in Amerika, z. B. schön bei Ilchester (Maryland), W. H. HOBBS (*Miner. Mitt.* **11**, (1890) 1); im Pyroxen-Amphibolgneis von Finisterre, im Pyroxen-Werneritgneis des niederösterreichischen Waldviertels und im Werneritgneis von Ödegården (Norwegen). LACROIX bei HOBBS. In Vergesellschaftung mit Ilmenorutil treten Columbit, Samarskit, Euxenit, Monazit und Thortveitit im Hofe Havorstad in Iveland auf. J. SCHETELIG (*Norsk geol. tidsskr.* **2**, Heft 3; *N. Jahrb. Miner.* **1913** II, 39; *C.-B.* **1913** II, 1078). Die Elemente der Cerit- und Ytteritgruppe haben offenbar die Umwandlung fremder Mineralien auf sauren granitischen und auf syenitischen Pegmatitgängen aus doppelbrechenden in isotrope amorphe Stoffe erleichtert oder vielleicht sogar bedingt. Die Umwandlung scheint besonders leicht bei nicht zu hoher Temp. erfolgt zu sein. BRÖGGER (Ia 176). Aus den Verwitterungsprodukten der Eruptivgesteine sind durch einen natürlichen Schlämmprozeß namentlich die wichtigen Monazitsande abgelagert worden. In diluvialen Tonen hat schon J. R. STROHAKER (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 132) Oxyde der Cer- und Y-Gruppe gef. — Die isotropen Umwandlungs-Prodd. der Mineralien sind kolloid. F. CORNU (*Z. Chem. Ind. Koll.* **4**, (1909) 89). — Neben den eingehenden Besprechungen bei DANA (*Syst. Miner.*), HINTZE (*Handb. Miner.*) und DOELTER (*Handb. Mineralchem.*) haben Zusammenstellungen des V. gegeben: J. SCHILLING (*Das V. der seltenen Erden im Mineralreiche, München u. Berlin* **1904**; *Beiträge zur Chemie des Th, Dissert., Heidelberg* **1901**; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 869, 921; **18**, (1905) 883); C. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 320, 350 [II]) und für Norwegen L. SCHMELCK (*Z. angew. Chem.* **1895**, 542). Die amtlich in den Jahren 1880 bis 1908 in den Vereinigten Staaten ausgeführten Analysen stellt F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910)) zusammen. — Außer in ihren natürlichen eigentlichen Verbb., von denen neben den selteneren Fluoriden vor allem Phosphate und Silikate, aber auch Titanate, Niobate und Tantalate in Betracht kommen, finden sich die seltenen Erdelemente in kleinerer Menge in den natürlichen Verbb. anderer Elemente.

Die folgende Tabelle gibt (nach den genannten Zusammenstellungen mit den notwendigen Ergänzungen) eine alphabetische Übersicht solcher Naturstoffe, für die ein Gehalt an seltenen Erden im allgemeinen angegeben ist, während die für die Cerit- und für die Ytteritgruppe im besondern gemachten Angaben sich in den Abschnitten b) und c) [S. 353 u. 369] finden.

Ånnerödit. — Aus Ånneröd bei Moss, D. 5.7, mit 2.56% $(Ce,...)_2O_3$, 7.10 $(Y,...)_2O_3$. BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 495). — Das von W. WERNADSKI so bezeichnete Mineral aus Koetei am Flusse Mahakam auf Borneo ist verwitterter *Samarskit*. Schwarz, von schwarzem Strich, spröde, an den Kanten etwas durchsichtig; hat muscheligen Bruch, halbmetallischen Glanz. Härte 6. D. 5.7. Gef. etwa 50% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$, 10 $Ce_2O_3 + Y_2O_3$, weniger als 5 $ThO_2 + ZrO_2$, 15 $UO_2 + UO_3$, 5 $FeO + Fe_2O_3$, 3 CaO, 2 PbO, weniger als 1 $K_2O + Na_2O$, 1 Al_2O_3. Spuren MnO, sehr viel SnO_2, 3 SiO_2, weniger als 10 H_2O. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Petersb.* **1912**, 607; *C.-B.* **1912** II, 630).

Bröggerit. — Zwei Proben aus Borneo mit D^{15}. 9.057 bzw. 9.01 wiesen 1.565 bzw. 2.61% seltene Erden (als Y_2O_3 bestimmt) auf. Bei einer Trennung erhält man 78% Gadolinit- und 22% Ceriterden, entsprechend $Y_2O_3 : CeO_2 = 5 : 1$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Petersb.* **1909**, 1203; *C.-B.* **1910** I, 1287; *N. Jahrb. Miner.* **1913** I, 23; *C.-B.* **1913** I, 1785). [S. a. unter der Cerit- und der Ytteritgruppe.]

Calcite. — Gelbe vom Fort Collins, Col., und von Joplin, Miss., phosphoreszieren durch Insolation, den elektrischen Funken, Röntgenstrahlen und brennendes Mg, wohl infolge Beimischung eines Elements der Y-Gruppe im Verhältnis 1 : 2500000. Das Material von Joplin enthält 0.007% Ce_2O_3, 0.012 $(La,Di,Sm)_2O_3$, 0.013 $(Y,Er)_2O_3$. W. P. HEADDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **21**, (1906) 301).

Cancrinit. — Gelber von Brevig enthält 0.06% $(La,Ce,Di,Y,Er)_2O_3$. ST. J. THUGUTT (*N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 25).

Certitan-Mineral. — Aus dem Gouvernement Batum. Fast schwarz, mit deutlichem braunroten Stich; Strich fast weiß, etwas rosa. Fettglanz. Undurchsichtig. Sehr spröde. Nicht spaltbar. Bruch uneben und splittrig. D. 5.08. Härte 5 bis 6. — Gef. in drei an verschiedenen Stellen des Geschiebes entnommenen Proben im Durchschnitt 34.20% Ce_2O_3, 6.73 La_2O_3, 2.27 Di_2O_3, 6.97 Y_2O_3, 0.67 Er_2O_3, 11.67 ZrO_2, 14.73 TiO_2, 6.57 SiO_2; außerdem 2.33 CaO, 0.03 UO_2, 3.70 FeO, 0.67 CuO, 0.73 ThO_2, 0.97 SO_3, 3.30 P_2O_5, 3.43 H_2O, Summe 98.97. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 345; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 513).

Clereit. — Ein Uraninit. — Aus Elverstad (Norwegen), D. 8.320, mit 8.43% (einschließlich ThO_2 und ZrO_2). W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 384; *C.-B.* **1890** II, 969). [Weitere Angaben bei der Cerit- und Ytteritgruppe.]

Euxenit. — Aus — Arendal (Tromsö), D. 4.92 bis 4.99, mit 26.46%, STRECKER (*J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 385); mit 35.34. K. A. HOFMANN u. W. PRANDTL (*Ber.* **34**, (1901) 1065). — Brevig, mit 21.90, HOFMANN u. PRANDTL; D^{20} 4.98 bis 5.01, mit 36.17. K. A. HOFMANN (*Ber.* **43**, (1910) 2632). — Eytland (Norwegen), mit 28.33. W. PRANDTL (*Dissert.*, *München* **1901**, 14). — Nordamerika, D. 4.593 bis 4.642, mit 24.10. J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 359). — S. a. bei der Cerit- und bei der Ytteritgruppe.

Gadolinit. — Aus Falun, D. 4.004, mit 59.08%; aus Ytterby, D. 4.221, mit 62.00. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **43**, (1905) 451; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 367).

Hatchettolith. — S. unter Ta,Nb,U,Ca [S. 329]. — Aus — Antsirabe (Maharitra, Madagaskar) mit Spuren. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 218). — Nord-Carolina, D. 4.78 bis 4.85, mit 2.00, 0.86 u. 0.64. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 359; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 261).

Hellandit. — Näheres unter Er, Y, Mn, Si, Al, Ca. — Von Lindvikskollen bei Kragerö, Norwegen, mit 40.12%. HEIDENREICH (*Nyt Mag. Nat.* **41**, (1903) 421). — S. a. bei der Cerit- und der Ytteritguppe.

Hjelmit. — Weiteres s. unter Ta, Nb u. Ca [S. 328]. — Aus Kårarfvet bei Falun, mit 2.08%. M. WEIBULL (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 371; *N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 394). — S. a. bei der Cerit- und Ytteritgruppe und unter *Orthithjelmit.*

Keilhauit. — S. Yttrotitanit.

Mackintoshit. — Vgl. S. 73, 185 und Nachtrag zu letzterer. — Aus Llano County, Texas, D. 5.438, mit 1.86% $(La,Y,...)_2O_3$. W. E. HIDDEN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 98).

Malakon. — S. a. S. 3, 58 und Nachträge dazu. — Mit 0.09% seltenen Erden. E. ST. KITCHIN u. W. G. WINTERSON (*J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1568). — S. a. unter c).

Manganepidot. — S. Piemontit.

Orthithjelmit. — Aus Westmanland (Schweden), mit 28 bis 30%. O. TENOW (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1902) 267; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 390).

Pechblende. — Aus Deutsch-Ostafrika, mit 2.0 u. 2.4%. W. MARCKWALD (*Landw. Jahrb.* **38**, Ergänz. V, 423; *C.-B.* **1909** II, 928).

Piemontit. — Aus den älteren Rhyolithen des South Mountain, Pennsylvanien, nach W. F. HILLEBRAND mit 0.75% Ce_2O_3 und 1.28 anderen seltenen Erden, nach Abzug von 10% SiO_2 mit 0.89 und 1.52. G. H. WILLIAMS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 50).

Retzian. — Calciummanganoarsenat. — Mit 10.3% seltenen Erden vom Mol.-Gew. etwa 250. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **19**, (1897) 306; *N. Jahrb. Miner.* **1898** II, 209).

Rowlandit. — Näheres unter Er, Y, Ce, La, Fe, Si, Fl. — Aus Llano Co., Texas, mit 61.91%. W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 430).

Rutherfordin. — Aus Deutsch-Ostafrika, mit 0.5 u. 0.4%. MARCKWALD.

Steenstrupin. — S. a. im Abschnitt b) [S. 366]. — Aus Julianehaab, Südgrönland, D. 3.40, mit 32.68%. BLOMSTRAND bei J. C. MOBERG (*Z. Kryst.* **29**, (1898) 390).

Thorogummit. — $UO_3,3ThO_2,3SiO_2,6H_2O$. — Aus Llano Co., Texas, D. 4.43 bis 4.54, mit 6.69% (At.-Gew. 135). W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474).

Uranpecherz. — Aus — Carolina (Nord-), D. 9.492, mit 3.04% (einschließlich ThO_2). W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 384; *C.-B.* **1890** II, 969). — Glastonbury, D. 9.139, mit 9.57; D. 9.622, mit 11.10 (beide Zahlen einschließlich ThO_2 [wohl überwiegende Menge]). HILLEBRAND.

Uranylsilikat. — Aus Deutsch-Ostafrika, mit 3.8 u. 3.9%. MARCKWALD.

Wiikit. — Aus Impilaks bei Pitkäranta am Ladogasee, Finnland, mit 9.06%. P. HOLMQUIST bei L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* **32**, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* **1911** II, 38). — Weiteres in den Abschnitten b) und c).

Wolframit. — Aus Zinnwald, hat 0.15% Erdgemisch. Davon sind 56.4% Sc_2O_3 und 43.6% andere seltene Erden. R. J. MEYER u. A. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 398).

Yttrofluorit. — Aus Nord-Norwegen, D. 3.55. Spektroskopisch erscheinen: Y als Hauptmasse; Ce und Er stark; Dy, Gd, La, Nd, Sm weniger stark; Ad, Yb, Tu schwach; Tb, Pr, Eu in Spuren; Th und Sc nicht. TH. VOGT (*C.-B. Miner.* **1911**, 373). — S. a. unter Er, Y u. Fl, sowie in den Abschnitten b) und c).

Yttrotitanit. — Weiteres unter Y, Fe, Si, Ti, Al, Ca. — Aus Arendal, D. 3.77, mit 12.08%; D. 3.71, mit 8.16. RAMMELSBERG (*Pogg.* **106**, (1859) 296). — Weitere Angaben bei der Cerit- und der Ytteritgruppe.

Zinnerz. — Aus Schlaggenwald, mit 0.10%. MEYER bei TH. LIEBISCH (*Berl. Berl. Akad.* **1911**, 414).

Zirkelit. — Im wesentlichen Zirkoniumtitanat. — Aus Sabaraganuwa, Ceylon, D. 4.47, mit 0.32%; D. 4.32, mit 0.83. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* **16**, 309; *N. Jahrb. Miner.* **1914** II, 189).

Außerdem weisen folgende Gesteine und Mineralien [Weiteres bei der Cerit- und Ytteritgruppe] geringe Mengen seltener Erden auf: Apatit aus Snarum (Norwegen) enthält Cerit- und Ytteritfluoride, und zwar (einschließlich Fe_2O_3) 1.74, 1.76 u. 1.86%, auf Oxyde ber. R. WEBER bei G. ROSE (*Pogg.* **84**, (1851) 303; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 150). [S. a. unter b) und c).] Biotitgranit. VALENTINE u. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 294). Clintonit. RICHARDSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 38); BRUSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 407). Danburit. SHEPARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **35**, (1839) 137; *Pogg.* **50**, (1840) 182). Deweylit. THOMSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 41). Emerylith. SMITH (*J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 17). Erde. Ackererde aus Capri enthält Didym. F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 32). Feldspat. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 396); BERGEMANN (*Pogg.* **105**, (1858) 121). Florencit. HUSSAK u. PRIOR (*Miner. Mag.* **12**, (1900) 57, 244). Fluochlor. WÖHLER (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 187). Gneis. SAUER (*Erläut. d. geolog. Spezialkarte des Königreichs Sachsen*). Granit. Norwegen. 1.93%. L. T. PHIPSON (*Chem. N.* **73**, (1896) 145). Grothit. Ein körniger Titanit aus Biella, D. 3.55 bis 3.60, mit 3.07% $(Ce,Y)_2O_3$. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **40**, (1905) 246). Hyposklerit. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 396). Kolm, eine bituminöse Kohle in kambrischen Alaunschiefern Westergötlands und und Nerikes, enthält Spuren von Cerit- und Gadoliniterden. A. E. NORDENSKIÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **58**, (1901) Nr. 7, 505; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 368). [S. a. Huminit im Abschnitt b).] Koprolithe, Leucophan, Marmor von Carrara, Melinophan,

Muschelkalk von Avellino und Osteolithe. Cossa (*Atti dei Linc. [Trans.]* [3] **3**, 25; *Gazz. chim. ital.* **9**, (1879) 118; *Compt. rend.* **87**, (1878) 377). Melinophan. Aus Frederiksvärn, mit 3.0%, einschließlich ZrO_2 und Nb_2O_5. R. Richter (*J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 449). Nephelinsyenit. Ramsay u. Hackmann (*N. Jahrb. Miner.* **1894** I, 464). Pyromorphite. Horner (*Chem. N.* **26**, (1872) 109) 285); Church (*Chem. N.* **26**, (1872) 130); Cossa. Riebeckit. König (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 431); Sauer (*Z. d. Geol. Ges.* **40**, (1888) 139); Mrazek (*N. Jahrb. Miner.* **1900**, 69). Scheelite. Einige, besonders die von Traversella, Piemont, enthalten Didym. Ch. Horner (*Chem. N.* **28**, (1873) 282). Serpentin. Lychnell (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1826**, 175; *Berz. J.-B.* **7**, (1828) 191). Sillimannit. Thomson (*J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 505). Staffelit. Cossa. Strontianit. Becquerel (*Compt. rend.* **102**, (1886) 106). Thon. Hainstädter Diluvial-Thon. Strohecker (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 132, 260, 483; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.*, 133, 1099, 1368); C. W. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 483); A. Schertel (*Ber.* **19**, (1886) 1368); H. Seger (*Thonind.-Z.* **1886**, 346, 367); Müller (*Techn. Mitt. Malerei* **1887**, 17). Thulit. Thomson (*a. a. O.*, 508). Titanit. Mosander (*Pogg.* **19**, (1829) 219); Cossa (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 305). Torrelit. Renwick (*Berz. J.-B.* **5**, (1826) 202). Wismutspat. Bodenbender (*Z. Kryst.* **35**, (1902) 294). — Im Uranpecherz von Sankt Joachimstal wurden keine seltenen Erden gef. F. Janda (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **50**, (1902) 283).

In den weitaus meisten Fällen kommen in den natürlichen Verbb. auch andere Elemente vor, teils als Verunreinigungen, teils als wesentliche Mitbestandteile der Mineralien. [Näheres bei den einzelnen Mineralien.] — *Germanium* findet sich im Samarskit (bis 1.5%), Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit, K. von Chrustschoff (*J. russ. phys. Ges.* **24**, (1892) 130; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 516); im Pyrochlor aus dem Ural in Spuren. K. von Chrustschoff (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1893) 212; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 335). Im Euxenit (0.1% von Krüss angegeben) und im Samarskit läßt sich kein Ge auffinden. G. Lincio (*C.-B. Miner.* **1904**, 142). Ge ist in der grünen HCl-Lauge, die aus Samarskit nach Abscheidung der seltenen Erdmetalle, des Nb und Ta hinterbleibt, neben Mo, Cu, Fe, Al, Mg und Ca vorhanden. L. Hermann (*Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (*Memmingen* **1906**), 32).

Zwischen den seltenen Erden und den *radioaktiven Körpern*, namentlich zwischen Sm, Ac und Ne, sind enge Beziehungen anzunehmen. G. Urbain (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 31). Radioaktiv [vgl. a. *ds. Handb.* III, 2, 2] ist eine ganze Reihe von Mineralien der seltenen Erden. So sind auf pegmatitischen Gängen die primären Erze Thorianit, Bröggerit, Samarskit usw., ferner die Seifen (Monazit und Thorianit) radioaktiv. W. Wernadsky (*Wremennik* **1912**, Heft 1; *N. Jahrb. Miner.* **1913** I, 24). Orangit aus Brevig (Norwegen) und Monazit aus Moss (Norwegen) sind stark radioaktiv; ferner Cleveit, Samarskit, Euxenit (schwarz und braun), Polykras, Thorit. F. Kolbeck u. P. Uhlich (*C.-B. Miner.* **1904**, 206). Orthit und Columbit aus Grönland sind inaktiv. Achtner (*Unterss. versch. Mineralien auf Radioakt., Karlsbad* **1905**; *C.-B.* **1905** II, 567). Euxenit aus Australien ist sehr stark aktiv. D. Mawson u. T. H. Laby (*J. Proc. Soc. N. S. Wales*; *Chem. N.* **92**, (1905) 39). Die Radioaktivität ($i \times 10^{11}$) beträgt (gegen bis 8.3 bei Pechblende) bei den Thoriten 0.1 bis 1.4, Orangit 2.0, Samarskit 2.1, Cleveït 1.4, Monazit 0.5, Xenotim 0.03, Aeschynit 0.7, Fergusonit 0.4 u. 0.1, Niobit 0.1 u. 0.3, Tantalit 0.02. S. Curie (*Rech. sur les subst. radioact., Thèse, Paris* **1903**; *deutsch von W. Kaufmann, 3. Aufl., Braunschw.* **1904**, 16). Gegenüber Pechblende 3.11 zeigen: Aeschynit (9.42% U_3O_8, 1.26 ThO_2) 0.606, (2.50, 8.18) 0.249, Cyrtolith (3.67, 5.05) 0.468, Euxenit (2.84, 2.72) 0.225, Gadolinit (2.94, 8.60) 0.380, Kolm (0.377, 0) 0.0174, Microlith (1.89, 0) 0.101, Monazit (1.0, 0.605) 0.316, (0.1, 2.43) 0.101, (—, 0.8) 0.884, (—, 1.54) 0.0954, (—, 1.21) 0.373, Orangit (1.0, 48.5) 1.07, Pyromorphit (0, 0) 0.0655, Samarskit (10.30, 1.46) 0.495, Sipylit (2.86, 4.92) 0.514. R. J. Strutt (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, (1905) 88 [II]). Die Radioaktivität (die von Pechblende aus Johanngeorgenstadt = 3.6, von Joachimsthal = 3) beträgt bei: Cleveit aus Garta bei Arendal (Schweden) mit bis zu 4.7% ThO_2 0.6; Fergusonit mit 3.4% ThO_2 0.04 bis 0.2; Monazit 0.2 (wegen der Komplexibilität der Zus. läßt sich eine Beziehung zwischen Radioaktivität und Th- und U-Gehalt kaum aufstellen); Tantalit aus Kimito (Finnland), Fahlun und Brodho (Schweden), bei Limoges, Chantaloube (neben Smaragd): 0.01; Thorianit aus Ceylon [Zus. nach Blake im Abschnitt b]: etwa 2, Thorit 0.04 bis 0.6. E. Dubois (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **8**, (1905)

134). Von dem Gadolinit-Vorkommen Barringer Hill in Llano County, Texas, sind viele Mineralien radioaktiv, und zwar in abnehmender Folge: Nivenit (nach 12 Stunden auf der Platte ein deutliches Bild, nach fünf Tagen wie im Sonnenlicht), Mackintoshit (halb so stark), Thorogummit, Yttrialith (namentlich an der verwitterten Oberfläche), Fergusonit (namentlich die Art mit 1 Mol. H_2O), Cyrtolith (in 24 Stunden deutliches Bild). W. E. Hidden (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, 425; *C.-B.* **1905** II, 268). Die Menge der Ra-Emanation verhält sich bei Samarskit : Fergusonit : Malakon : Monazit aus Norwegen : Monazit aus Carolina und Brasilien wie 103 : 61 : 7.2 : 4.0 : 0.045 u. 0.024. Monazit aus Norwegen gibt Th-Emanation. R. J. Strutt (*Proc. Roy. Soc.* **73**, (1904) 191). Monazit wird vielleicht erst durch Beimengung von Thorit aktiv. C. Doelter u. H. Sirk (*Monatsh.* **31**, (1910) 319). Stark auf die photographische Platte wirken Cleveït von Arendal oder Moss und Blomstrandit von Nohl, weniger stark Euxenit und Xenotim von Hitterö, sehr schwach Monazit von Lőneby und Ixiolit von Skogböle (Finnland). Th-Rückstände aus Euxenit sind stark aktiv. Aktivität zeigen auch brasilianischer Monazitsand und Asche von Glühstrümpfen. A. E. Nordenskiöld bei Hj. Sjögren (*Ark. Kemi* **2**, (1905) Nr. 4, 1; *C.-B.* **1906** I, 1135). Euxenit aus dem Norden von Madagaskar ruft in 48 Stunden auf der photographischen Platte ein deutliches Bild hervor. Ein ebendaher stammender Fergusonit, D. 5.58, mit hohem Gehalt an U (6.15% UO_2) und Th (2.07 ThO_2), in dem Ti völlig fehlt, ist ebenfalls radioaktiv. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 312). Von Mineralien aus Madagaskar sind die primär in Pegmatiten auftretenden: Blomstrandit, Euxenit, Fergusonit und Samarskit radioaktiv. A. Lacroix (*Compt. rend.* **152**, (1911) 559). Auch Ampangabeït [s. S. 332] aus der Umgegend von Miandrarivo (Madagaskar) ist radioaktiv. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 195; *Compt. rend.* **154**, (1912) 1040). Viel U (89.47% U_3O_8) enthaltender Fergusonit aus dem Bezirk Morogoro in Ostafrika ist radioaktiv. P. Krusch (*Z. prakt. Geol.* **19**, (1911) 83). Samarskit-Massen aus dem Pegmatit einer Glimmergrube im Bezirk Nellore (Madras) sind (bei UO_2-Gehalt) stark radioaktiv. G. H. Tipper (*Records Geol. Surv. India* **41**, 210; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 578). Risörit aus Risör (Südnorwegen) enthält Pb von kräftiger β-Aktivität. O. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 230). Thortveitit aus Sätersdalen hat unmeßbar kleine Radioaktivität. J. Schetelig (*C.-B. Miner.* **1911**, 721). Schwach radioaktiv sind ferner: Wiikit aus Impilaks am Ladogasee, W. Crookes (*Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 351); Loranskit, L. H. Borgström (*Geol. Fören.* **32**, (1910) 1525; *N. Jahrb. Minér.* **1911** II, 37); Dysanalyt. Meyer bei E. Hugel (*Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl, Dissert., Freiburg* **1912**, 46). Aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit lassen sich radioaktive Bleisalze, radioaktives ThO_2 und U_3O_8 erhalten, letzteres auch aus Euxenit, aus Samarskit radioaktives Bi in Spuren. Auch die aus Bröggerit, Cleveït und Samarskit abgeschiedenen seltenen Erden selbst sind radioaktiv. K. A. Hofmann u. E. Strauss (*Ber.* **33**, (1900) 3127). Die Aktivität wird dem U entzogen durch Er_2O_3, Di_2O_3, Ce_2O_3, La_2O_3, langsam durch Y_2O_3. K. A. Hofmann mit V. Wölfl (*Ber.* **35**, (1902) 1453). Die Radioaktivität des Bleis und der seltenen Erden wird durch sehr geringe Mengen Ra oder durch Induktion bewirkt worden sein. F. Giesel (*Ber.* **33**, (1900) 3569). Die Einwände sind unbegründet. K. A. Hofmann u. E. Strauss (*Ber.* **34**, (1901) 3970). Die nach Fällung des Th durch H_2O_2 aus den Ceriterden schnell abklingende starke Wrkg. scheint auf Abwesenheit von Aktinium zu deuten. F. Giesel (*Ber.* **34**, (1901) 3772). Die Thoraktivität ist nur durch das gleichzeitig vorkommende U induziert. Der uranfreie brasilianische Monazitsand ergibt ein völlig inaktives Thorium. K. A. Hofmann u. F. Zerban (*Ber.* **35**, (1902) 531). Dasselbe gilt für uranfreien Orthit, Yttrotitanit und Gadolinit. Die Radioaktivität des frisch gefällten ThO_2 richtet sich nach dem U-Gehalt der Mineralien. So ist das aus Monazitsand, Aeschynit und Orangit (0.1 bis 1% U_3O_8) sehr schwach aktiv, das aus Thorit, Xenotim und Fergusonit (etwa 10 bis 3.5, 1.5 bis 7%) schwach, das aus Samarskit und Euxenit (4 bis 17 und 5 bis 12%) stark, das aus Cleveït und Bröggerit (70 und 78%) sehr stark aktiv. K. A. Hofmann u. F. Zerban (*Ber.* **36**, (1903) 3094). Das Verhältnis Ra : U beträgt in den meisten oben genannten Mineralien etwa 2, selten 4. Strutt. Über das Verhältnis im Bröggerit, Fergusonit und Samarskit s. E. Gleditsch (*Rad.* **8**, 256; *C.-B.* **1911** II, 1370). Die radioaktiven Mineralien enthalten U oder Th oder beide, F. Pisani (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 58); U, wenn auch in Spuren. G. Bardet (*Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 63). Der oft uranhaltige Yttrotantalit von Ytterby (Schweden) ist nicht aktiv. Die Aktivität

wächst anscheinend mit dem Gehalt an U und Th. K. ACHTNER (*Unters. verschied. Mineralien auf Radioaktivität, Karlsbad* **1905**; *C.-B.* **1905** II, 567). [Vgl. aber die Zahlen von STRUTT (II).] Die sog. Thoriumaktivität des Monazitsandes [s. a. unter Di, Ce, La, P] ist nicht dem Th zuzuschreiben. Sie kann in thoriumfreien Präparaten über den normalen Th-Gehalt steigen. F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 2334). Radioaktivität von Orangit und Monazit: B. B. BOLTWOOD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **21**, (1906) 415), von Monazit: HAITINGER u. PETERS (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **113**, (1904) 569; *Chem. Ztg.* **28**, (1904) 530). Die Edelerden enthalten Emanium. F. GIESEL (*Ber.* **38**, 1905) 775). Aus ihrer Chlorid-Lsg. kann durch Fällen von $BaSO_4$ Emanium X völlig entfernt werden. F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 2336). — Radioaktive Edelerden finden sich im Fangoschlamm und in der Ackererde von Capri. F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 32).

Gase kommen nicht selten vor, namentlich He. Über das V. von He s. *ds. Handb.* I, 1, 150 u. 151. Außerdem s. über das V. von He im Cleveït: H. DESLANDRES (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1112, 1331); J. R. RYDBERG (*Wied. Ann.* **58**, (1895) 674); W. CROOKES (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 6). Die oben erwähnten Mineralien entwickeln aus 1 g folgende Anzahl ccm He: Aeschynit 1.09 u. 0.18, Cyrtolith 1.15, Euxenit 0.73, Gadolinit 2.43, Microlith 0.05, Monazit 1.54, 1.57, 1.4, 0.81 u. 2.41, Orangit 0.11, Pyromorphit 0.02, Samarskit 1.5, Sipylit 0.59. STRUTT (II). Sipylit enthält in 1 kg etwa 2 l He. K. TH. POSTIUS (*Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**, 10). Ein Flußspat aus Ivitut (Grönland), der auch Fluoride der seltenen Erdmetalle aufweist (nicht ein beim Erhitzen ebenfalls fluoreszierender aus England), liefert 24 bis 27 ccm He aus 1 kg; dieselbe Menge auch nach Schmelzen mit KOH oder Behandeln mit Säuren. J. THOMSON (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1898** I, 69; **1904** II, 53; *Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 112; *C.-B.* **1904** II, 147). Gadolinit aus Australien weist He, aber kein Ra auf. MAWSON u. LABY. Außer He sind noch andere Gase im Cleveït und Bröggerit, J. N. LOCKYER (*Chem. N.* **72**, (1895) 283); in manchen der Mineralien der seltenen Erden, W. RAMSAY, J. N. COLLIE u. M. TRAVERS (*J. Chem. Soc.* **67**, (1895) 684); in einem Flußspat aus Grönland [s. oben] (H, CO und Kohlenwasserstoffe), ebenso im Steenstrupit, Eudialyt und in einem Silikat ebendaher; letztere zeigen aber keine Spur He. THOMSON. [S. a. bei den einzelnen Mineralien in späteren Abschnitten.] Aeschynit entwickelt beim Erhitzen aus 1 g 0.243 ccm He, 0.458 H und 0.215 CO_2. W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1898) 325; *Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 568). Certitanit aus dem Kaukasus (mit 0.03% U) enthält 1.1% Gas, wovon 90.5% Ar + N, 4.8 O, 3.6 H sind. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 292; *C.-B.* **1897** I, 374, 674). Cyrtolith und einige andere Y und Th enthaltende Mineralien aus Llano County, Texas, entwickeln beim Reiben und Zerstoßen einen bituminösen, von dem des H_2S verschiedenen Geruch, den gasige Beimengungen veranlassen. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 486). Eudialyt aus Kangerdluarsuk liefert beim Glühen aus 1 kg 940 ccm Gas (750 H, 60 N, 30 CO, 100 CO_2), in dem keine Spur He ist. J. THOMSON (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1904**, 53). Euxenit (Polykras nahestehend) aus Sätersdahl (Südnorwegen) weist 0.06% He + N auf. 1 g liefert bei Hellrotglut in der Leere 1.627 ccm He und 0.246 N. H. LANGE (*Z. ges. Naturw.* **82**, (1911) 2). Fergusonit verliert beim Erhitzen in der Leere 6.91 ccm Gas (0.0194% des Minerals) mit 75.50% He, 17.14 CO_2, 5.47 H und 1.88 N, beim Schmelzen mit $KHSO_4$ noch 5.77 ccm (0.0132%) mit 60.3% He, 32.4 O und 7.3 N. RAMSAY u. TRAVERS. Gadolinit liefert aus 1 g 1.060 ccm CO_2, 0.700 H, 0.011 CO, kein He, RAMSAY u. TRAVERS; aus 10 g beim Erwärmen je 10 ccm H und CO_2, wenig N, eine Blase He, kein Ar. B. F. DAVIS (*J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales* **36**, (1902) 286; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 178). Gadolinit von Ytterby entwickelt beim Erhitzen im Kolben ziemlich viel Gas, darunter CO_2 und H und zuweilen noch ein N ähnliches. Ein Gadolinit aus Dalekarlien liefert beträchtlich mehr Gase. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **43**, (1905) 451; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 362, 364, 365). Mackintoshit aus Llano County, Texas, enthält ein Gas, wahrscheinlich Stickstoff. W. E. HIDDEN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 98). Malakon weist Ar und He auf. Letzteres findet sich auch in einigen Arten des Monazits, die praktisch keine Emanation geben. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* **73**, (1904) 191). Monazit von Nord-Carolina weist He auf. A. THORPE (*Chem. N.* **72**, (1895) 32). Plumboniobit aus Deutsch-Ostafrika enthält 0.22% N und He (anscheinend spärlich). O. HAUSER u. L. FINCKH (*Ber.* **42**, (1909) 2270). [S. a. unter Y, Nb, Pb, U.] Risörit weist 0.90% N + He auf. O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 230). Steinkohlen-Asche aus den Gruben von Tkwibulsk, nahe Kutals (Kaukasus), die La, Ce, Di enthält, gibt nach Weißglühen durch Verschmelzen mit

$KHSO_4$ noch 1.1% He ab. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 215, 292; *C.-B.* **1897** II, 374, 674; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 514). Wiikit aus Impilaks entwickelt bei beginnender Rotglut fast explosionsartig Gas (He, H_2S). W. CROOKES (*Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 351). — Viele Gadolinite enthalten *bituminöse Einschlüsse.* [Näheres beim Gadolinit unter Er, Y, Nd, Pr, Ce, La, Fe, Si, B.] W. PETERSSON (*Studien über Gadolinit, Dissert., Upsala* **1890**; *Geol. Fören.* **12**, (1890) 275; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 378). — Ultraviolettes Licht regt weder Fluorescenz noch Phosphorescenz an bei Samarskit, Thorit, Sipylit, Columbit, Monazit, Xenotim, Euxenit, Aeschynit, Fergusonit. CH. BASKERVILLE (*Chem. N.* **88**, (1903) 263).

b) *Ceritgruppe.* — Die wichtigsten Ceritmineralien sind Cerit, Monazit und Orthit (Allanit). Als Silikate kommen außer Cerit und Orthit besonders Tritomit, Erdmannit, Muromonit, Bodenit, Michaelsonit und Gadolinit in Betracht. Phosphate sind Monazit, Turnerit, Cryptolith und Churchit. Ceriumfluorid findet sich als Fluocerit und Fluocerin, außerdem neben $CaFl_2$ und YFl_3 im Yttrocerit. Parisit ist wesentlich Cerokarbonat mit $CaFl_2$, Kischtimit Lanthanokarbonat mit Ce_2O_3 und $CeFl_3$, Hamartit Lanthancerokarbonat mit $CeFl_3$. Im Polymignit und Rutherfordit findet sich Cer als Titanat, im Mosandrit und Tscheffkinit als Titanatsilikat. Neben Ta und Nb enthalten Cer die Mineralien Aeschynit, Pyrochlor, Yttrotantalit, Fergusonit, Euxenit, Polykras und Samarskit.

Ferner finden sich Ceritelemente: Im eisenhaltigen Gestein der Kohlengebiete von St. Etienne. MAYENÇON (*Compt. rend.* **91**, (1880) 669). In verschiedenen Apatiten, Pyromorphiten, Scheeliten, Osteolithen, Koprolithen und im Staffelit von Nassau in solchen Mengen, daß ihr Nachweis nicht nur spektroskopisch, sondern auch durch Abscheidung der Oxalate gelingt. Im Marmor und in Knochen. COSSA (*Compt. rend.* **87**, (1878) 377). In Tabaksaschen. In einem Absatz aus römischen Wasserleitungen. COSSA (*Gazz. chim. ital.* **9**, 118; *J. B.* **1879**, 241). In der Asche von Gerste und von Weinreben. In der von 600 l Harn ließ sich deutlich Ce, La und Di nachweisen. COSSA (*Gazz. chim. ital.* **10**, 46; *J. B.* **1880**, 293).

Die folgende Tabelle bringt in alphabetischer Ordnung der Mineralien und Fundorte ihren Gehalt (und den einiger anderer Stoffe) an Ceritoxyden. [Vor den diesen angebenden Zahlen steht „mit" nur einmal bei jedem Mineral und ist bei allen folgenden Angaben nach dem Fundort oder der Zahl für die D. zu ergänzen. Gehaltszahlen ohne Formel gelten für dasselbe Oxyd oder Oxydgemenge, das eben vorher genannt ist.]

Aeschynit. — Näheres unter Ce, Nb, Th, Ti und auf S. 196. — Aus — Hitterö (Norwegen), D. 5.142, mit 19.58% Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 389; *C.-B.* **1908** II, 193). — Miask (Ural), 5 $(La,Ce,Di)_2O_3$ [dazu auch 14.14 „ZrO_2"?]. BERZELIUS (*Pogg.* **3**, (1825) 205); 15.0, HARTWALL u. BERZELIUS (*Berz. J. B.* **9**, (1830) 195); 26.72, 33.54, 15.96 (D. 5.1), 14.36 u. 21.09, R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 316; **50**, (1850) 93; **95**, (1865) 128; **97**, (1866) 344; **105**, (1868) 331); D. 5.23, 18.49 Ce_2O_3 u. 5.60 $(La,Di)_2O_3$.C. MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **29**, (1867) 282; *Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, (1868) 24); D. 5.168, 19.41 $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 656; *Z. d. Geol. Ges.* **29**, (1877) 815; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 102).

Albit. — S. unter Feldspat.

Allanit. — Ein Orthit. — Näheres bei Di, Ce, La, Fe, Si, Al, Ca. — Aus — Alexander County, North Carolina, D. 3.005, mit 14.81% $(La, Ce, Di)_2O_3$. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, 18. Aug. **1882**; *Z. Kryst.* **9**, (1884) 89). — Amherst County, Virginia, D. 3.83, 11.24 Ce_2O_3 + 9.90 $(La,Di)_2O_3$, J. A. CABELL (*Chem. N.* **30**, (1874) 141); zers.: innere Schicht 7.13 Ce_2O_3, äußere 21.90. J. R. SANTOS bei J. W. MALLET (*Chem. N.* **38**, (1878) 94; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 96). — Bedford County, Virginia, D. 4.32, 33.76 Ce_2O_3, 1.03 La_2O_3, 16.34 Di_2O_3. W. T. PAGE (*Chem. N.* **46**, (1882) 195). — Carolina (Nord-), D. 3.546, 23.98 $(Ce,La,Di)_2O_3$; D. 3.491, 12.91 CeO_2 u. 10.24 $(La,Di)_2O_3$, F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 114); (Statesville), D. 3.63, 18.99 $(Ce, La, Di)_2O_3$. H. F. KELLER bei J. A. GENTH (*Am. Phil. Soc.*, März **1887**; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 295). — Douglas County, Devil's Head Mountain, Colorado, D. 3.52, 12.50 Ce_2O_3 + 10.98 $(La,Di)_2O_3$. L. G. EAKINS (*Proc. Colorado sci. Soc.* **2**, I, 32; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 493). — Fredrikshaab, Grönland, D. 3.408, 12.63 Ce_2O_3 + 5.67 $(La,Di)_2O_3$. C. F. RAMMELSBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **24**, (1872) 601). — Grönland, D. 3.10 bis 4.00, 31.50 $(La, Ce, Di)_2O_3$. THOMSON (*Phil. Mag.* **36**, (1810) 278); (Alluk) D. 3.535 bis 4.001, 33.9. THOMSON bei ALLAN, THOMSON u. GIESEKE (*Trans. Edinb. Soc.* **1811**; *Gilb.* **44**, (1813) 125; *Pogg.* **5**, (1825) 158); (Iglorsoit), D. 3.449, 21.60, STROMEYER (*Pogg.* **32**, (1834) 288); D. 3.37, 10.65 La_2O_3 + 9.66 Ce_2O_3. CLEVE bei N. ENGSTRÖM (*Undersökning af några mineral, som innehålla sällsynta jordarter, Dissert., Uppsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 197). [S. a. Fredrikshaab.] — Gyttorp, Bergrevier Nora, 24.72 $(La, Ce)_2O_3$. G. NORDSTRÖM (*Geol. Fören.* **12**.

(1890) 540; *N. Jahrb. Miner.* **1893** I, 32; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 386). — Jotounfjeld, D. 3.53, 19.14 (13.34 Ce_2O_3 + 5.80 $(La,Di)_2O_3$) u. 19.65. SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 476; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 460). — Lowesville, Nelson County, Virginia, D. 3.59, 4.11 La_2O_3 + 11.61 Ce_2O_3 + 5.39 Di_2O_3, C. G. MEMMINGER bei W. G. BROWN (*Am. Chem. J.* **6**, (1885) 172; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 76); zers., D. 2.606, 3.27 La_2O_3 + 1.30 Ce_2O_3 + 0.65 Di_2O_3. F. P. VALENTIN bei BROWN. — Snarum, D. 3.79, 21.53 (13.73 Ce_2O_3 + 7.80 $(La,Di)_2O_3$) u. 19.96. SCHEERER. — Texas, 25.06 (davon 2.31 Pr_2O_3, 4.76 Nd_2O_3). L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der seltenen Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 31); W. MUTHMANN u. L. STÜTZEL (*Ber.* **32**, (1899) 2675). — Topsham, Maine, 8.66 Ce_2O_3 + 9.57 $(La,Di)_2O_3$, J. TORREY bei F. C. ROBINSON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **27**, (1884) 412); 17.26 $(La,Ce,Di)_2O_3$. CLARKE bei F. W. CLARKE u. J. M. CHATARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **28**, (1884) 20). — *Allanitähnliche* mattschwarze undurchsichtige lange *Prismen*, D. 3.05, aus dem Distrikt Nellore, Präsidentschaft Madras, enthalten 19.8% $(Ce,\ldots)_2O_3$, 5.39 U_3O_8, 17.8 Nb_2O_5. G. H. TIPPER (*Records Geol. Surv. India* **41**, 210; *Z. Kryst.* **53**, 578; *C.-B.* **1914** II, 73).

Alvit. — Näheres unter Y, Ce, Zr, Fe, Si, Be und unter Y, Th, Fe, Al, Si. — Aus Alve bei Arendal, D. 3.46 bis 3.60, mit etwas Ce_2O_3, D. FORBES u. T. DAHL (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 447); 3.27. LINDSTRÖM bei A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 26; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 97).

Ampangabëit. — Näheres unter Ta, Nb, Fe, U, Ti [S. 332]. — Aus — Ampangabe (Madagaskar), D. 3.27 bis 4.29, mit 0.60% $(La,Ce,Di)_2O_3$, PISANI bei A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 180). — Ambatofotsikely (Madagaskar), D. 3.7559, 5.75 CeO_2 u. 2.10 $(La,Di)_2O_3$. L. DUPARC, R. SABOT u. M. WUNDER (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, (1913) 11).

Ankylit. — Näheres unter Di, Ce, La, Sr, C. — Aus Narsarsuk, Süd-Grönland, D. 3.95, mit 22.22% Ce_2O_3 + 24.04 $(La,Di)_2O_3$. R. MAUZELIUS (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1900) 86; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 25); bei G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 649).

Ankylitähnliche Mineralien. — Weiteres unter Di, Ce, La, Mn (bzw. Fe), Ca. — Aus Westrußland; braun, D. 4.298, mit 2.85% La_2O_3 + 44.58 Ce_2O_3 + 2.57 $(Pr,Nd)_2O_3$; gelb, D. 3.962, 6.47 + 35.61 + 7.74. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 43; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 375; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 184).

Årnerödit. — Eine Art Samarskit. — Näheres unter Y, Nb, U. — Aus Ånneröd, Moss, Norwegen, D. 5.7, mit 2.56% Ce_2O_3. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **5**, (1881) 354; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 494). — Eine wesentlich UO_2 und UO_3 enthaltende Abart s. unter Bröggerit.

Apatite. — S. a. Yttriumapatit. — Aus — Frederiksvärn, mit bis 5% Ce_2O_3, TH. SCHEERER (*Nyt Mag. Naturk.* **5**, (1848) 303), W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 71); in dem an braunen Einsprengungen [durch Umwandlung entstandenes oder ursprüngliches Cerophosphat, BRÖGGER] 50% CeO_2. SCHEERER. — Jumilla (Spanien), 1.75 $(La,Ce,Di)_2O_3$. DE LUNA (*Compt. rend.* **63**, (1866) 220). — Der aus Kragerö enthält so viel Phosphate, daß jährlich [früher] 500 bis 1000 Zentner Ceritoxyde in dieser Form aus Norwegen ausgeführt werden können. NORDENSKIÖLD (*Privatmitteilung*). — Nasarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Süd-Grönland, D. 3.24, 1.52 Ce_2O_3. R. MAUZELIUS (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 1). — Snarum, Süd-Norwegen, 1.79 Ce_2O_3. WEBER u. G. ROSE (*J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 150). — Ceriterden (besonders Di) lassen sich unmittelbar spektroskopisch nachweisen in Apatiten von Bamle (weiß, derb), Cabo de Gates (Spanien; grünlichgelb), Canada (gelbgrüne Kristalle mit stärkerem Absorptionsspektrum als die hellgrünen), Cerro Mercado (Mexico; hellgelb), Estremadura (gelbgrün), Flammond (New York; hellgrüne Kristalle), Greiner (grüngelbe Kristalle), Grottaferrata (gelblichweiß), Long-Pond (New York; hellgrüne Kristalle), Miask (grüngelbe Kristalle), Monte Caprera (Spanien; grünlichgelbe Kristalle), Monte Somma (gelblichweiße Kristalle), Snarum (gelb, derb), Ural (nördlicher?; grünliche Kristalle). In 14 andern Apatiten war das Di nach Abscheidung der Ceritmetalle aus 50 bis 100 g Mineral nachweisbar. Kryptolith ist nur zuweilen eingeschlossen. Die zuerst genannten Proben waren völlig homogen. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [*Trans.*] [3a] **3**, (1878/79) 25; *Gazz. chim. ital.* **9**, (1879) 118; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 447). Der Gehalt an seltenen Erden ist durch die Ggw. von Kryptolith zu erklären. CHURCH (*Chem. N.* **26**, (1872) 130). Dieser ist abwesend. SCHEERER; BRÖGGER.

Aplom. — Eine braune Granatenvarietät aus Laach, enthält Cer. J. UHLIG (*Verh. Ver. Rheinl.* **67**, (1910) 307; *N. Jahrb. Miner.* **1912** I, 22).

Arrhenit. — Näheres unter Er, Y, Ta, Si. — Aus — Grönland, mit 12.2% $(La,Ce,Di)_2O_3$, einschließlich $(Al,Fe)_2O_3$. G. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 336). — Ytterby, D. 3.68, 2.59 $(La, Ce, Di)_2O_3$. N. ENGSTRÖM (*Unders. af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 201).

Asche. — Die der Buche, des Roggens und des Tabaks enthält Cerit-Verbb. COSSA. Die der Steinkohle von Tkwibuli bei Kutaris im Kaukasus weist 10% $(La,Ce,Di)_2O_3$, wovon 37.1 La_2O_3, 38.6 Ce_2O_3, 23.4 Di_2O_3, auf. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **29**, (1897) 291; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 514).

Bagrationit. — Ein Orthit. — Aus Aschmatowsk, D. 3.46, mit 3.60% $(Ce, \ldots)_2O_3$. HERMANN (*Bull. soc. nat. Moscou* **3**, (1862) 248; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 100).

Baryum-Parisit. — S. Kordylit.

Bastnäsit. — Näheres unter Di, Ce, La, C, Fl. — S. a. *Tysonit.* — Aus — der Bastnäsgrube bei Riddarhyttan (Hamartit), D. 4.93, mit 45.77% La_2O_3 u. 28.49 Ce_2O_3. A. E. NORDENSKIÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **26**, (1869) 399; *Pogg.* **136**, (1869) 628). — Colorado, D_{27}. 5.12, 37.73 u. 37.69 Ce_2O_3, 36.29 $(La, \ldots)_2O_3$, W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 51); D. 5.19, 40.88 u. 41.21 Ce_2O_3, 34.95 u. 34.56 $(La,Di)_2O_3$. O. D. ALLEN u. W. J. COMSTOCK (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **19**, (1880) 390). — Finbo bei Falun (Fluocerin), 73.59 $(La,Ce)_2O_3$. HISINGER (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1838**, 187; *Berz. J. B.* **20**, (1838) 249). — Madagaskar, D. 4.95, 40.50 Ce_2O_3, 36.30 $(La,Di)_2O_3$. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 108).

Beckelith. — Näheres s. unter Di, Ce, La, Ca, Si. — Aus der Balka Wali-Tarana, D. 4.15, mit 13.60% La_2O_3, 28.10 Ce_2O_3, 18.00 Di_2O_3. J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1904**, 485).

Betafit. — S. im Nachtrage zu Nb u. U. — Aus — Ambolotora (Madagaskar) mit 0.60% $(La,Ce,Di)_2O_3$. A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040). — Andibakely und Ambalahazo, Provinz Itasy (Madagaskar), 1% $(Ce,La,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 233; *C.-B.* **1913** I, 1132).

Bismutit. — Aus La Toma in der Sierra de St. Luis, Argentinien, mit 0.54% Ce_2O_3. W. BODENBENDER (*Z. prakt. Geol.* **7**, (1899) 322).

Blomstrandin. — S. a. S. 70; ferner bei Ta, Nb, Ti, U [S. 329], bei Y, Nb, Th, Ti und bei Er, Y, Nb, Ti. — Gef. von BLOMSTRAND 1.97 u. 2.48% $(La,Ce,Di)_2O_3$. W. C. BRÖGGER (*Vidensk. Selsk. Skrifter* **1906**, Nr. 6; *Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 457). — Aus — Madagaskar: Ambolotara bei Betafo, 0.60 Ce_2O_3, PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321); aus den Pegmatiten von Vakinankaratra bei Tongafeno, 2.50 $(Ce,La,Di)_2O_3$, PISANI bei A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 87). — Miask, D. 5.0, 4.69. O. HAUSER u. H. HERZFELD (*C.-B. Miner.* **1910**, 756). — Ural, D. 4.681, 3.89. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 949; *C.-B.* **1913** I, 326).

Bodenit. — Eine Art Orthit. — Aus Boden im sächsischen Erzgebirge, D. 3.523, mit 7.57% La_2O_3 + 10.46 Ce_2O_3. TH. KERNDT (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 219).

Bragit. — Ein Fergusonit. — Aus — Arendal, D. 5.40, mit 7.43% $(Ce, \ldots)_2O_3$. MICHAELSON (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 107). — Helle bei Arendal, D. 5.267, 3.33 Ce_2O_3. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 406).

Britholith. — Weiteres bei Di, Ce, La, Ca, Si, P. — Aus Naujakasik, Grönland, D. 4.446, mit 60.54% $(La,Ce,Di)_2O_3$. CHRISTENSEN bei CH. WINTER (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 181; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 34; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 685).

Bröggerit. — Wesentlich U_3O_8 mit etwas Bleiuranat; s. Uranpecherz. Weiteres auch unter Y, Th, Pb, U. — Bei Moss (Norwegen): aus Ånneröd, D. 8.73, mit 0.38% $(Ce, \ldots)_2O_3$, C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 59; *J. prakt. Chem.* **137**, (1884) 191; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 496); (Gustavsgruben), D. 8.893, 0.18 CeO_2 u. 0.27 $(La,Di)_2O_3$. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 394). — Von andern Fundstätten als Borneo $La_2O_3 : Ce_2O_3 : Pr_2O_3 : Nd_2O_3 = 5:8:2:1$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 1203; *C.-B.* **1910** I, 1287; *Z. Kryst.* **51**, (1913) 110).

Bucklandit. — Ein Orthit. — Vom Laacher See, D. 3.983, mit 20.89% $(La,Ce,Di)_2O_3$. VOM RATH (*Pogg.* **119**, (1863) 269). — Aus dem Ural (Achmatow'sche Gruben), D. des Pulvers 3.44, mit 0.81% CeO_2. J. ANTIPOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **37**, (1899) 45; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 699).

Calciothorit. — Näheres unter Th, Si, Ca im Nachtrage. — Aus Arö, D. 4.114, mit 0.39% $(La,Ce,Di)_2O_3$. P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 127).

Calciumyttriumfluorid. — Aus West Cheyenne Cañon, El Paso County, Colorado, mit 1.65% $(La,Di)_2O_3$ u. 0.83 CeO_2. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1892) 381).

Cappelenit. — Näheres unter Y, Si, Ba. — Aus Klein Arö (Norwegen), D. 4.407, nach P. T. CLEVE mit 2.97% La_2O_3 u. 1.29 CeO_2. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 464).

Cerhomilit. — Näheres unter Di, Ce, La, Th, Si, Ca, B. — S. a. Erdmannit. — Aus Stokö, D. 3.3888, mit 9.00% Ce_2O_3 + 8.66 $(La,Di)_2O_3$. N. ENGSTRÖM (*Unders. af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**, 28; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 200).

Cerin. — Ein Orthit. — Aus — Bastnäs bei Riddarhyttan, Schweden, mit 28.19% $(La,Ce,Di)_2O_3$, HISINGER (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1811**; *Afh. Fys.* **4**, (1815) 327); 26.25, SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 407, 465); D. 4.108, 17.35 Ce_2O_3 + 16.08 $(La,Di)_2O_3$, CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **19**, (1862) 425); D. 4.15, 11.35 Ce_2O_3 + 16.08 $(La,Di)_2O_3$ und 12.90 + 14.46. ENGSTRÖM (*a. a. O.*, 196). — Ceylon, 36.5 $(Ce_1\ldots)_2O_3$. LAUGIER (*Ann. Chim. Phys.* **27**, (1824) 311). — Mysore, Vorderindien, 19.8. WOLLASTON bei SCHEERER. — Unbekannter Herkunft, zweifelhaft, D. 4.149, 44.0. THOMSON (*Ann. Phil.* **7**, 147; *Trans. Edinb. Soc.* **1811**; *Gilb.* **44**, (1813) 122).

Cerit. — Näheres unter Di, Ce, La, Si. — Aus Bastnäs bei Riddarhyttan, Schweden, D. 3.77 bis 3.8, mit 50.75% $(La,Ce,Di)_2O_3$, HISINGER u. BERZELIUS (*Gehl.* **2**, (1804) 397); D. 4.53, 67.0, VAUQUELIN (*Ann. Muséum* **5**, (1805) 412; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 194); D. 4.66, 54.5, KLAPROTH (*Beitr.* **4**, (1807) 140); 68.59, HISINGER (*Afh. Fys.* **3**, (1810) 287); 71.40 JOHN (*Chem. Unterss.* **1810** II, 247); (Ochroit) 60.93, R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 194); 58.50 Ce_2O_3 + 8.47 $(La,Di)_2O_3$, KJERULF (*Ann.* **87**, (1853) 12); 59.04 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BERGEMANN (*Pogg.* **105**, (1858) 124); 64.55 Ce_2O_3 + 7.28 $(La,Di)_2O_3$, RAMMELSBERG (*Pogg.* **107**, (1859) 631); 3.51 La_2O_3 + 60.99 Ce_2O_3 + 3.90 Di_2O_3, R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 406) [s. a. unter Lanthanocerit]; D. 4.86, 24.06 Ce_2O_3 + 35.37 $(La,Di)_2O_3$, NORDSTRÖM bei NORDENSKIÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **30**, (1873) Nr. 7, 16); 5.62 La_2O_3 + 59.17 Ce_2O_3 + 2.23 Di_2O_3, A. BRAUELL (*Beiträge z. Kenntnis des Ceriums, Dissert., Jena* (*Bonn*) **1875**, 15); 33.25 Ce_2O_3 + 34.60 $(La,Di)_2O_3$, STOLBA u. KETTNER (*Ber. Böhm. Ges.* **1879**, 372); D. 4.11 bis 4.19, 63.18 $(La,Ce,Di)_2O_3$, ARCHE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **88**, (1883) 1231; *Monatsh.* **4**, (1883) 920); 64.22, A. BAUER (*Beiträge z. Chemie der Ceritmetalle, Dissert., Bonn* **1884**, 10); 16.36 La_2O_3 (einschließlich $(Y,Er)_2O_3$) + 24.80 Ce_2O_3 + 8.45 Pr_2O_3 + 16.49 Nd_2O_3. W. MUTHMANN u. L. STÜTZEL (*Ber.* **32**, (1899) 2676).

Certitan-Mineral. — Vgl. beim V. der seltenen Erden [S. 348]. — Aus Batum, D. 5.08, mit 34.20% Ce_2O_3, 6.73 La_2O_3, 2.27 Di_2O_3. G. TSCHERNIK (*Pharm. Z. Rußl.* **35**, (1896) 263; *J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 345; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 513).

Chalkolamprit. — Näheres auf S. 268. — Aus Nasarsuk im Tunugdliafik-Fjord, Süd-Grönland, D. 3.77, mit 3.41% $(La,Ce,Di)_2O_3$. R. MAUZELIUS bei G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 679); R. MAUZELIUS (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 25).

Churchit. — S. a. unter Ce, Ca, P. — Aus Cornwall, D. 3.14, mit 51.87% $(Ce,Di)_2O_3$. CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, (1865) 259; *Chem. N.* **12**, (1865) 121).

Cleveit. — Ein Uraninit. S. a. bei Uranpecherz. — Näheres unter Er, Y, Pb, U. — Aus — Garta bei Arendal, D. 7.49, mit 2.33% $(Ce,\ldots)_2O_3$. LINDSTRÖM bei NORDENSKIÖLD (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 201). — Huggenäskillen, D. 8.930, 0.23 La_2O_3 u. 0.20 CeO_2. — Skrastorp, D. 8.966, 0.36 $(La,Di)_2O_3$ u. 0.17 CeO_2. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 384; *C.-B.* **1890** II, 969). [Über den aus Elvestad s. beim V. der seltenen Erden im allgemeinen (S. 348).]

Columbit. — S. a. unter Ta, Nb, Fe [S. 331]. — Aus — Madagaskar (bei Ambatofotsikely), D. 5.2726, mit 5.75% CeO_2 u. 2.10 $(La,Di)_2O_3$. L. DUPARC, R. SABOT u. M. WUNDER (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, 5; *C.-B.* **1913** II, 987). — Mineral Hill, Middletown Trop., Delaware County, Pennsylvanien. D. 5.262 u. 5.292, 0.34 u. 0.48 $(Ce,\ldots)_2O_3$. F. A. GENTH (*Proc. Acad. Philadelphia* **1889**, 51; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 85).

Coprolithe. — Enthalten Didym. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [*Trans.*] [3a] **3**, (1878/79) 25; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 448).

Cyrtolith. — Näheres unter Er, Y, Zr, Si. Vgl. a. Alvit. — Aus — Devil's Head Mountain, Colorado, verunreinigt, D. 3.70, mit 0.25% $(La,Ce,Di)_2O_3$; D. 3.60, 1.20; D. 3.64, 0.60. W. F. HILLEBRAND (*Proc. Colorado Sc. Soc.* **3**, (1888) 38; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 639). — Rockport, Mass., D. 3.85 bis 3.97, 2.24 La_2O_3, 1.80 Ce_2O_3 u. 2.19 Di_2O_3. W. J. KNOWLTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **44**, (1867) 224).

Deweylit. — S. unter Gymnit.

Dysanalit. — S. a. unter Perowskit. — Aus — Magnet Cove, Arkansas, D. 4.18, mit 0.10% $(La,Ce,Di)_2O_3$. F. W. MAR (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 403). — Vogtsburg am Kaiserstuhl, D. 4.13, 5.72 und 5.58 Ce_2O_3, KNOP (*N. Jahrb. Miner.* **1877**, 647; *Z. Kryst.* **1**, (1877) 293); D. 4.21, 2.80, O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 237); 3.08, E. HUGEL (*Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl, Dissert., Freiburg* **1912**, 36; *N. Jahrb. Miner.* **1913** I, 208).

Edwardsit. — Ein Monazit. — Aus Connecticut (Norwich), D. 4.2 bis 4.6, mit 56.53% $(Ce,\ldots)_2O_3$. SHEPARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **32**, (1837) 62; *J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 185).

Endeiolith. — Näheres unter Nb, Si, Ca (Nachträge). — Aus Grönland, D. 3.44, mit 4.43% Ce_2O_3. MAUZELIUS bei G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 680); R. MAUZELIUS (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 25).

Epidot. — S. Manganepidot.

Erde. — Ackererde von Capri enthält Didym. F. GIESEL (*Ber.* **38**, (1905) 32).

Erdmannit. — Näheres unter Di, Ce, Si, Ca. — Auch Cerhomilit [s. diesen] wird hierher gerechnet. — Aus — Arö bei Brevig (Norwegen), D. 3.44, mit 11.47% Ce_2O_3 u. 14.12 $(La,Di)_2O_3$, E. NOBEL (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **19**, (1862) 512); D. 3.44, 9.79 u. 15.60. J. A. MICHAELSON (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 109). — Stokö, D. 3.03, 19.28 Ce_2O_3 u. 8.09 $(La,Di)_2O_3$, DAMOUR bei A. DES CLOIZEAUX u. A. DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 405); [Orthit?] D. 3.01, 34.89 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BLOMSTRAND bei N. J. BERLIN (*Pogg.* **88**, (1853) 162); D. 3.388, 9.00 Ce_2O_3 + 8.66 $(La,Di)_2O_3$. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 199).

Eremit. — Ist Monazit.

Erikit. — S. a. unter Di, Ce, La, Si, Al, Na, P. — Aus Julianehaab (Grönland). D. 3.493, mit 40.51% $(La,Ce,Di)_2O_3$. O. B. BOEGGILD (*Meddelelser om Grönland* **26**, (1903) 93; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 426).

Eudialyt. — Näheres unter Zr, Si, Ca im Nachtrag. — Die norwegischen Arten sind beim Eukolit gebracht. — Aus Grönland, Julianehaab-Gebiet, D. 2.85, mit 2.27% $(Ce,\ldots)_2O_3$, J. LORENZEN (*Meddelelser om Grönland* **2**, (1881); *Z. Kryst.* **7**, (1883) 609); D. 2.928, 2.48, C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1886**; *Z. d. Geol. Ges.* **38**, (1886) 497); Narsarsuk, 3.05. CHR. CHRISTENSEN bei O. B. BÖGGILD (*Miner. groenland.* **1905**, 495).

Eukolit. — Abart des Eudialyt. — Näheres unter Zr, Si, Ca im Nachtrage. — Aus — Arö, D. 3.00, mit 5.19% Ce_2O_3. C. RAMMELSBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, (1886) 497; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 636). — Barkevik, D. 3.01, mit 2.98, TH. SCHEERER (*Pogg.* **72**, (1847) 565); D. 3.007, mit 2.49 Ce_2O_3 u. 1.11 La_2O_3, A. DAMOUR (*Compt. rend.* **43**, (1857) 1197); mit 4.30 Ce_2O_3. C. G. W. NYLANDER (*Acta Lund.* **2**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1870**, 488). — Brevig, D. 2.908, mit 3.77. RAMMELSBERG. — Sigterö, D. 3.081, mit 4.02. RAMMELSBERG. — Skudesundsskjär bei Barkevik, D. 3.104, mit 4.80. P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 504).

Eukolit-Titanit. — Aus Langesundfjord, D. 3.59, mit 2.57% $(Ce,\ldots)_2O_3$. G. LINDSTRÖM bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 516).

Eukrasit. — S. a. unter Ce, Th, Si. — Aus Barkevik, Norwegen, D. 4.39, mit 6.13% Ce_2O_3, 5.48 CeO_2, 2.42 $(La,Di)_2O_3$. S. R. PAIKULL (*Geol. Fören.* **3**, (1877) Nr. 12, 350; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 308).

Euxenit. — Näheres unter Er, Y, Nb, U, Ti. — S. a. Polykras. — Aus — Alve bei Tromsö-Arendal [s. a. Arendal und Tromsö], D. 4.89 bis 4.99, mit 3.31% $(La,Ce,Di)_2O_3$, FORBES (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 444; **69**, (1856) 353); D. 5, 3.17 Ce_2O_3, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 406; *Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* **1875**, 369); 2.20 $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Die Minerale der südnorw. Granitpegmatite, Kristiania* **1906**, 89). — Ambolotara bei Betafo, Madagaskar, D. 4.862, 2.44. PISANI bei A. LACROIX

(*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321). — Andibakely (Madagaskar), D. 4.59, 0.40 Ce_2O_3, 1.70 $(La,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 233). — Arendal, 2.05 $(La,Ce,Di)_2O_3$. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Ber.* **42**, (1909) 4445). [S. a. Mörefjär.] — Carolina (Nord-), D. 4.33, 5.40 $(Ce,\ldots)_2O_3$. (Wohl zers. Samarskit) W. H. SEAMON (*Chem. N.* **46**, (1882) 205). — Cooglegong, Westaustralien, D. 5.37, 1.82 Ce_2O_3 + 1.73 $(La,Di)_2O_3$. E. G. SIMPSON (*Report 12. Meeting Australas. Assoc. Advanc. Sc.* **1909**, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 367). — Embabaan-Gebiet, Swaziland, Südafrika, D. 4.996, 4.32 $(La, Ce, Di)_2O_3$. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **12**, (1898) 96; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 279). — Eydland bei Lindesnäs (Norwegen), D. bis 5.103, 3.50 Ce_2O_3, RAMMELSBERG; 2.45 $(La,Ce,Di)_2O_3$. HAUSER u. WIRTH. — Jölster (Norwegen), D. 4.60, 3.14 $(La,Ce,Di)_2O_3$. SCHEERER (*Pogg.* **50**, (1840) 149). — Mörefjär bei Näskilen (Arendal), D. 4.672, 2.26 Ce_2O_3. RAMMELSBERG. — Norwegen, D. 5.10, 2.84. BEHREND bei RAMMELSBERG (*Ber.* **1**, (1868) 231). — Samiresy (Madagaskar), 2.20 $(La,Ce,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 84). — Sätersdal, D. 5.06, 2.52 $(La,Ce,Di)_2O_3$. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 2). — Tvedestrand, D. 4.73, 2.91. SCHEERER (*Pogg.* **72**, (1847) 567). — Vom unbekannten Fundort, D. 5.27, 1.83. L. ANDERSEN-AARS (*Über d. anal. Best. von Be u. den sog. selt. Erden, Dissert., Freiburg i. Br.* **1905**, 27). — S. a. beim V. der seltenen Erden im allgemeinen [S. 348].

Feldspat. — Aus Arendal, D. 2.66, mit 2% $(La,Ce,Di)_2O_3$, R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 396); D. 2.73, 5.08. BERGEMANN (*Pogg.* **105**, (1858) 121).

Fergusonit. — Weiteres unter Er, Y, Ta, Nb. — S. a. Bragit, Tyrit und Yttrotantalit. — Aus — Berg in Råde, Norwegen, D. 4.97, mit 0.72% Ce_2O_3 u. 2.25 $(La,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegm., Kristiania* **1906**, 36). — Carolina (Nord-) (Briddletown, Burke County), D. 5.6, 0.66 Ce_2O_3 und 3.49 $(La,Di)_2O_3$. MALLETT bei W. E. HIDDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **24**, (1882) 373); W. H. SEAMON (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **24**, (1882) 372). — Ceylon, aus Kinagaha deniya, Kuruwita, D. 5.36, 0.82 $(La,Ce,Di)_2O_3$; aus Muladiwanella, Durayakanda, D. 5.60, 0.40. G. S. BLAKE (*Colonial Reports* Nr. 37, *Ceylon*, **1906**, 36) bei C. DOELTER (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**, III[2], 254). — Cooglegong (Westaustralien), D. 6.236, 0.94 Ce_2O_3. E. G. SIMPSON (*Report 12. Meeting Australas. Assoc. Advanc. Sc.* **1909**, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 367). — Gamle Kårarfvet (Schweden), D. 4.306, 0.47 Ce_2O_3. C. F. RAMMELSBERG, (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 406; vgl. a. **1872**, 578). — Grönland (Kikertaursak bei Kap Farewell), D. 5.238, 4.68, HARTWELL (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1828**, 167; *Pogg.* **16**, (1828) 479); D. 5.612, 3.05, WEBER bei H. ROSE (*Pogg.* **107**, (1859) 591); D. 5.577, 2.00 Ce_2O_3 und 5.63 $(La,Di)_2O_3$. RAMMELSBERG. — Hampemyr (Norwegen), 0.77. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 134). — Kikertaursak, s. Grönland. — Madagaskar, zwischen Tamatave und Beforona, D. 5.58, 6.15 $(La,Ce,Di)_2O_3$. F. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 312). — Massachusetts (Rockport), D. 5.681, 4.23 Ce_2O_3. J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **13**, (1877) 367). — Norwegen, D. 4.68, 13.87. E. ASTON bei W. RAMSAY u. M. W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1897) 325; *Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 568). — Terek, Kaukasus, D. 5.657, 3.65 Ce_2O_3, 0.25 La_2O_3, 0.20 Di_2O_3. G. P. TSCHERNIK (*Ann. géol. minér. Russ.* **5**, (1902) 221; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625). — Virginia (Amherst County), 9.35. MALLETT (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **15**, (1878) 397). — Westaustralien, 3.20 Ce_2O_3. E. WEDEKIND u. W. MAASS (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 3214). — Ytterby, D. 5.56, 7.80 Ce_2O_3, C. F. RAMMELSBERG (*Ber.* **3**, (1870) 948); D. 4.751, 1.79. RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 205). — Ungenannt, 3.05. WEBER bei RAMSAY u. TRAVERS.

Florencit. — Näheres unter Ce, Al, P. — Aus Matta dos Creoulos am Rio Jequitinhonha bei Diamantina, Minas Geraes, D. 3.586, mit 28.00% Ce_2O_3. G. T. PRIOR bei E. HUSSAK (*Miner. Mag.* **12**, (1900) 246).

Fluocerit. — S. a. unter Di, Ce, La, Fl. — Aus — Brodbo, Schweden, mit 82.64% Ce_2O_3. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 29). — Dalarne, D. 5.7, 46.03 Ce_2O_3 + 36.00 $(La,Di)_2O_3$, M. WEIBULL (*Geol. Fören.* **8**, (1886) 496; *Z. Kryst.* **15**, 1889) 431); nach Abzug des H_2O 84.48 $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., 2. Ergänz., Leipzig* **1895**, 84).

Flußspat. — 3.99% Ceritoxyde einschließlich ThO_2 in dem Anteil eines roten grönländischen Flußspates, der spez. leichter als 3.19 ist. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 23).

Freyalith. — Näheres unter Ce, Th, Si. — Aus Barkevikscheeren, D. 4.06 bis 4.17, mit 28.80% $Ce_2O_3 + CeO_2$ u. 2.47 $(La,Di)_2O_3$. DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 33; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 637).

Gadolinit. — Näheres unter Er, Y, Nd, Pr, Ce, La, Fe, Si, Be. — Aus — Batum mit 4.86% La_2O_3, 4.92 Ce_2O_3 u. 4.99 Di_2O_3. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **32**, 252; *C.-B.* **1900** II, 349 [I]). — Broddbo, Falun, Schweden, 16.90 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BERZELIUS (*Afhandl. Fys.*

4, (1816) 229); 4.42 Ce_2O_3 u. 11.42 $(La,Di)_2O_3$. W. PETERSSON (*Studien über Gadolinit, Dissert., Uppsala* **1890**; *Geol. Fören.* **12**, (1890) 275; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 377). — Burnett County, Texas, D. 4.201, 2.65 u. 2.76 Ce_2O_3, sowie 5.22 u. 5.17 $(La,Di)_2O_3$. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 198). — Colorado, D. 4.3, 5.9 $(La,Ce,Di)_2O_3$. J. SCHILLING (*Das V. der „selt. Erden" im Mineralreiche, München u. Berlin* **1904**, 64). — Cooglegong, D. 4.14, 2.50 Ce_2O_3 u. 18.30 $(La,Di)_2O_3$. B. F. DAVIS (*J. Proc. Soc. N. S. Wales* **36**, (1902) 286; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 178). — Dalekarlien, D. 4.107, 0.30 Ce_2O_3 + 1.06 $(La,Di)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **43**, (1905) 451; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 367 [III]). — Devil's Head Mountain, Douglas County, Colorado, D.[17] 4.56, 11.10 Ce_2O_3 u. 21.23 $(La,Di)_2O_3$. L. G. EAKINS (*Proc. Colorado Sci. Soc.* **2**, I, 32; *Chem. N.* **53**, (1886) 282 [I]). — Falun, 14.31 $(La,Ce,Di)_2O_3$. CONNEL (*Edinb. N. Phil. J.* **20**, (1836) 300). — Finbo bei Falun, 16.69 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BERZELIUS (*a. a. O.*, 227); 8.65. PISANI bei DES CLOIZEAUX (*Man. Minér.* **1874**, II, 13). — Hackberry, Arizona, D. 4.28, 11.50 $(La,Ce,Di)_2O_3$. CH. PALMER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **28**, (1909) 353). — Hitterö, 6.56 u. 6.33 La_2O_3, SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 474; **56**, (1842) 482; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 464; **27**, (1842) 71); 9.93 $(La,Di)_2O_3$, HUMPIDGE u. BURNEY (*J. Chem. Soc.* [2] **19**, (1879) 117); D. 4.448 bis 4.449, 7.01 $(La,Ce,Di)_2O_3$, C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 549); D. 4.33, 6.67 $(La,Ce,Di)_2O_3$, C. W. BLOMSTRAND (*Lunds Årsskr.* **24**, (1888); *Z. Kryst.* **20**, (1892) 366); D. 4.51, 1.21 Ce_2O_3 u. 4.26 $(La,Di)_2O_3$, PETERSSON; D. 4.6, 7.2 $(La,Ce,Di)_2O_3$. SCHILLING; D. 4.582, 1.46 Ce_2O_3 + 4.03 $(La,Di)_2O_3$; D. 4.544, 0.13 + 0.42; D. 4.447, 1.86 + 5.64. TSCHERNIK (III). — Idaho, Grundmasse, D. 4.382, 1.94 Ce_2O_3 u. 5.52 $(La,Di)_2O_3$; Einschlüsse, D. 4.536, 14.49 $(La,Ce,Di)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 287; *C.-B.* **1904** I, 1618 [II]). — Kårarfvet bei Falun, 3.40 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BERZELIUS (*a. a. O.*, 395); 4.60, RICHARDSON; (Gamla) 4.51 Ce_2O_3 u. 4.45 $(La,Di)_2O_3$; (Nya) 6.61 u. 7.40. PETERSSON. — Karlberg, Kirchspiel Stora Tuna [s. a. dieses], Dalekarlien, D. 4.06, 2.69 Ce_2O_3 u. 7.00 $(La,Di)_2O_3$. PETERSSON. — Llano County, Texas, D. 3.494 (Hülle; Umwandlungsprodd.? Metagadolinit) 20.66 Ce_2O_3, E. GOLDSMITH (*Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia* **1889** II, 164; *Chem. Ztg.* **14**, (1890) *Rep.*, 69); D. 4.254, 2.66 u. 2.85 Ce_2O_3, sowie 5.01 u. 5.33 $(La,Di)_2O_3$, GENTH; D.[17·4] 4.239, 2.62 Ce_2O_3 u. 5.22 $(La,Di)_2O_3$, L. G. EAKINS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **64**, (1890) 40; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 499 [II]); (jedenfalls) D. 4.45, 7.4 $(La,Ce,Di)_2O_3$. SCHILLING. — Malö bei Grimstad (Norwegen), D. 4.02, 2.33 Ce_2O_3 u. 12.01 $(La,Di)_2O_3$. PETERSSON. — Schreiberhau, Schlesien, D. 3.96 bis 4.18, 5.0 $(La,Ce,Di)_2O_3$. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **17**, (1865) 566). — Stora Tuna (Dalekarlien), 4.80 Ce_2O_3 u. 14.40 $(La,Di)_2O_3$. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **2**, (1874) 219). [S. a. unter Karlberg.] — Torsårker, 0.52 Ce_2O_3 u. 4.13 $(La,Di)_2O_3$. PETERSSON. — Ytterby, 7.90, 6.08 u. 7.64 Ce_2O_3, sowie 5.24 $(Ce,La)_2O_3$. J. N. BERLIN (*Dissert. chem. anal. Gadolinitorum Ytterbiens. exhibens. Anct., Upsala* **1834**; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1845**, 86); 13.45 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BAHR u. BUNSEN (*Ann.* **137**, (1866) 33); 6.52 $(La,Di)_2O_3$, HUMPIDGE u. BURNEY; D. 4.212, 13.55 $(La,Ce,Di)_2O_3$, RAMMELSBERG; D. 4.096, 0.92 Ce_2O_3 u. 3.33 $(La,Di)_2O_3$, BLOMSTRAND; D. 4.05, 7.21 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BLOMSTRAND; D. 4.24, 1.69 Ce_2O_3 u. 3.02 $(La,Di)_2O_3$; D. 4.29, 3.84 u. 2.57, PETERSSON; D. 4.223, 2.48 u. 4.91, TSCHERNIK (II); D. 4.5, 6.8 $(La,Ce,Di)_2O_3$, SCHILLING; D. 4.285, 1.06 Ce_2O_3 + 4.17 $(La,Di)_2O_3$; (wahrscheinlich) D. 4.295, 3.89 + 4.13. TSCHERNIK (III). — Von ungenanntem Fundort, 4.33 $(La,Ce,Di)_2O_3$, THOMSON u. STEELE (*Phil. Mag.* [3] **7**, (1835) 430; *J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 507); 3.21 La_2O_3, 2.86 Ce_2O_3 u. 8.38 Di_2O_3, A. KÖNIG (*Ann.* **137**, (1866) 33); 8.30 $(La,Ce,Di)_2O_3$. A. DUBOIN (*Ann. Ec. norm.* [3] **5**, (1888) 414).

Glauberit. — Aus Varangéville bei Nancy, mit 0.11% Cer. V. DÜRRFELD (*Mitt. Geol. Landesanst. Els.-Lothr.* **7**, 345; *N. Jahrb. Miner.* **1912** I, 242).

Gorceixit. — S. unter Phosphatfavas.

Guarinit. — Vollständige Analyse unter Ce, Fe, Si, Al, Ca, Na, K. — Vom Vesuv, mit 3.45% Ce_2O_3. O. REBUFFAT (*Labor. chim. della R. scuola di applicaz. per gl'ingegneri Napoli* **1894**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1896** I, 28).

Gymnit. — Magnesiumsilikat. — Aus Amerika, D. 2.25, mit 3.57% $(La,Ce,Di)_2O_3$ THOMSON (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 41).

Hamartit. — S. NORDENSKIÖLD bei Bastnäsit.

Harttit. — S. unter Phosphatfavas.

Hellandit. — Näheres bei Er, Y, Mn, Si, Al, Ca. — S. a. beim V. der seltenen Erden [S. 348]. — Von Lindvikskollen bei Kragerö, Norwegen, D. 3.5, mit 1.01% Ce_2O_3, im stark zers. Zustande (D. 3.70) 0.37. ANDERSEN-AARS bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **42**, (1907) 430, 436).

Hjelmit. — S. a. unter Ta, Nb, Ca [S. 328] und beim V. der seltenen Erden [S. 348]. — Aus Kårarfvet, D. 5.82, mit 1.07% $(La,Ce,Di)_2O_3$, A. E. NORDENSKIÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk.*

Akad. Förh. **17**, (1860), Nr. 1; *Pogg.* **111**, (1859) 286); D. 5.655, mit 0.48 Ce_2O_3, C. F. Rammelsberg (*Ber.* **3**, (1870) 926); 0.40. M. Weibull (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 371; *N. Jahrb. Miner.* **1889** I, 394).

Homilit. — Calciumferroborosilikat. — Aus Stokö, Umgegend von Brevig, D. 3.34, [wohl durch Melanocerit-Umwandlungsprodd. verunreinigt, W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 134)] mit 2.56% $(La,Ce,Di)_2O_3$, A. Des Cloizeaux u. Damour (*Arch. phys. nat.* [5] **12**, (1877) 405; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 225); D. 3.28, 0.24 Ce_2O_3. W. Peterson [bei Brögger: „G. V.“ Petersson] (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **45**, (1888) 179; *N. Jahrb. Miner.* **1891** I, 372).

Huminit. — Aus dem bituminösen Gneis von Nullaberg (Schweden), enthält in 11.48% Asche 5% Ceriterden, Ekman (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **43**, (1886) 151); A. E. Nordenskiöld (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **58**, (1901) Nr. 7, 505; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 368).

Hydrocerit. — S. Lanthanit.

Hydrofluorit. — S. Fluocerit.

Hyposklerit. — S. unter Feldspat.

Johnstrupit. — Näheres unter Ce, Zr, Si, Ti, Al, Mg, Ca, Na, Fl. — Von Langesundfjord, Barkevik, D. 3.29, mit 12.71% Ce_2O_3 u. 0.80 CeO_2. H. Bäckström bei W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 81).

Kainosit-Lanthanit-Gemenge(?) — Vgl. unter Er, Y, Si, Ca, C. — Aus Hitterö, D. 3.816, mit 20.22% $(La,Di)_2O_3$. G. Tschernik (*Verh. russ. miner. Ges.* **43**, (1905) 467; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 367).

Kalkspat und *Kalkstein.* — Marmor von Carrara mit etwa 2 cg der Oxalate des La, Ce und Di in 1 kg; Muschelkalk aus der Provinz Avellino noch reicher; auch ein Kalkabsatz aus einem altrömischen tönernen Wasserleitungsrohr bei Cividale in Friuli weist Ceritmetalle auf. A. Cossa (*Atti dei Linc.* [*Trans.*] [3a] **3**, (1878/79) 25; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 448).

Kårarfveit. — S. Kryptolith.

Karyocerit. — Näheres unter Di, Ce, La, Tb, Si, Ca, Fl. — Von Aröscheeren bei Stocköe, D. 4.295, mit 14.34% La_2O_3, 14.83 Ce_2O_3, 5.89 CeO_2, 6.75 Di_2O_3. P. T. Cleve bei W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 479).

Keilhauit. — Ein Yttrotitanit. — Aus Arendal mit 0.32 und (D. 3.69) 0.63% $(Ce,..)_2O_3$, A. Erdmann (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1844**, 355; *Berz. J. B.* **25**, (1846) 328; *Pogg.* **63**, (1844) 459); D. 3.52 bis 3.72, 0.28. Forbes (*J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 354).

Knochen. — Enthalten Ceritmetalle. Cossa.

Knopit. — Näheres unter Ce, Fe, Ti, Ca. — Aus Långarsholm bei Alnö, Sundsval, Schweden, D. 4.1101, mit 5.80% Ce_2O_3; ebendaher, D. 4.288, mit 4.46 u. 4.42; aus Norrvik, D. 4.21, mit 6.81. P. J. Holmquist (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 73; *Bull. Geol. Inst. Ups.* **3**, (1896/97) 192; *N. Jahrb. Miner.* **1895** II, 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 81).

Koppit. — Eine Art Pyrochlor. — S. unter Di, Ce, La, Nb, Ca. — Aus — Alnö bei Sundsval, Schweden, mit 4.36% Ce_2O_3. Holmquist (*Geol. Fören.* **15**, (1893) 588). — Kaiserstuhl, D. 4.451, 10.81 (einschließlich ThO_2), Bromeis bei A. Knop (*Der Kaiserstuhl im Breisgau* **1882**, 44); D. 4.56, 9.69, Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 584); D. 4.45 bis 4.56, 10.1, A. Knop (*Z. d. Geol. Ges.* **23**, (1871) 656; *N. Jahrb. Miner.* **1875**, 66); D. 4.45 bis 4.56, 6.89. G. H. Bailey (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 153; *Chem. N.* **53**, (1886) 29).

Kordylit. — Näheres unter Di, Ce, La, Ba, C, Fl. — Aus Narsarsuk, Süd-Grönland, D. 4.31, mit 23.72% Ce_2O_3 + 25.67 $(La,Di)_2O_3$. R. Mauzelius (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1900) 86); bei G. Flink (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 647).

Kryptolith. — Eine Art Monazit. [Näheres bei diesem.] — Aus — Arendal, D. 4.6, mit 73.70 u. 70.26% $(La,Ce,Di)_2O_3$, Wöhler (*Pogg.* **67**, (1846) 424); D. 5.17, 66.97 u. 69.11. Rammelsberg (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 101). — Johannesberg, Schweden, D. 4.78, 66.65. Watts (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 181). — Kårarfvet, D. 4.93, 67.40, F. Radominski (*Compt. rend.* **78**, 764; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, 3, 293; *Ber.* **7**, (1874) 483); 37.92 Ce_2O_3 + 20.76 $(La,Di)_2O_3$. C. W. Blomstrand (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 171; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 109).

Lanthanit. — S. unter Ce, La, C. — Aus — Bastnäs, D. 2.69 bis 2.74, mit 25.52% Ce_2O_3 + 28.34 $(La,Di)_2O_3$. G. Lindström (*Geol. Fören.* **32**, 206; *N. Jahrb. Miner.* **1910** II, 15). — Pennsylvanien (Bethlehem, Soucon Valley, Lehigh Co.), D. 2.67, 54.90 $(La,Di)_2O_3$,

Blake (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **16**, (1853) 47); D. 2.843, 54.61, L. Smith (*ebenda*, 230); D. 2.605, 54.95. F. A. Genth (*Am. J. sci. Sill.* [2] **23**, (1857) 425).

Lanthanocerit. — Aus Bastnäs, mit 16.33% La_2O_3 + 26.55 Ce_2O_3 + 18.05 Di_2O_3. R. Hermann (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 406).

Loranskit. — Weiteres unter Y, Ta, Zr. — Aus Impilaks bei Pitkäranta am Ladogasee, Finnland, D. 4.162, mit 3.00% Ce_2O_3. P. Nikolajew (*Verh. russ. miner. Ges.* [II] **35**, (1897) *Protokolle*, 11; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 505).

Madupit. — Aus Pilot Butte, D. 2.857, mit 0.11% $(La,Ce,Di)_2O_3$. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **4**, (1897) 115).

Malakon. — Näheres unter Er, Y, Zr, Si. — Vgl. a. unter Cyrtolith.

Manganepidot. — Aus den älteren Rhyolithen des South Mountain, Pennsylvanien, mit 0.75% Ce_2O_3 u. 1.28 andern seltenen Erden, nach Abzug von 10% SiO_2 mit 0.89 u. 1.52. W. F. Hillebrand bei G. H. Williams (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 50).

Manganmulm. — Bleihaltiger aus Schapbach weist Spuren von Ceritoxyden auf. Wackenroder (*Kastn. Arch.* **13**, (1828) 502; **14**, (1829) 258).

Marignacit. — Näheres unter Y, Ce, Ta, Nb. — Aus Wausau, Wisconsin, D. 4.13, mit 13.33% Ce_2O_3. S. Weidman u. V. Lenher (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **23**, (1907) 287).

Melanocerit. — Näheres unter Y, Di, Ce, La, Si, Ca, Fl. — Von der Insel Kjeö bei Barkevik, D. 4.129, mit 12.94% La_2O_3, 20.76 Ce_2O_3, 3.68 CeO_2, 7.67 Di_2O_3. P. T. Cleve bei W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 472).

Metagadolinit. — Siehe Goldsmith bei Gadolinit.

Meteorite. — Kugeln aus schaligen Eisenoxyden der Meteorite von Canyon Diablo enthalten 0.120% Cer. G. P. Merrill u. W. Tassin (*Smithsonian Misc. Coll.* **50**, 203; *N. Jahrb. Miner.* **1909** I, 354).

Michaelsonit. — S. Erdmannit.

Mikrolith. — S. unter Calciumtantalat [S. 323 und Nachtrag dazu]. — Aus — Igaliko (Grönland) mit 4.2% $(La,Ce,Di)_2O_3$. G. Nordenskiöld (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 336; *N. Jahrb. Miner.* **1895** I, 455; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 84). — Skogböle im Kirchspiel Kimito (Finnland), D. 5.65, 0.14. A. E. Nordenskiöld (*Geol. Fören.* **21**, (1899) 639; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 692). — Virginia (Amelia Co.), D. 5.656, 0.17. F. P. Dunnington (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 130; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 112).

Monazit. — Weiteres unter Di, Ce, La, P. — Vgl. a. S. 73 und in dieser Liste unter Edwardsit, Kryptolith, Monazitoid und Turnerit. — Aus — Alexander Co., Nord-Carolina, mit 37.26% Ce_2O_3 + 31.60 $(La,Di)_2O_3$, S. L. Penfield (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 252; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 367). – Alobaca, Bahia, 61.40 $(La,Ce,Di)_2O_3$. S. J. Johnstone (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 55). — Ambatofotsikely (Madagaskar), D. 5.2735, 26.95 Ce_2O_3 + 32.60 $(La,Di)_2O_3$. L. Duparc, R. Sabot u. M. Wunder (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, (1913) 5). — Amelia County, Virginia, 10.30 La_2O_3 + 16.30 Ce_2O_3 + 24.40 Di_2O_3, F. P. Dunnington (*Am. Chem. J.* **4**, (1882) 138; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 424); D. 5.30, 29.89 Ce_2O_3 + 26.66 $(La,Di)_2O_3$. Penfield. — Arendal, D. 5.174, 28.82 Ce_2O_3 + 40.79 $(La,Di)_2O_3$, C. F. Rammelsberg (*Z. d. Geol. Ges.* **29**, (1877) 79); D. 5.15, 29.20 Ce_2O_3 + 26.26 $(La,Di)_2O_3$; D. 5.117, (Narestö), 30.58 Ce_2O_3 + 29.21 $(La,Di)_2O_3$. C. W. Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160; *J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 266; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 99 [I]). — Australien, D. 5.00, 66.85 $(La,Ce,Di)_2O_3$. Dixon (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 87). — Bandeïra del Mello, Bahia, D.[24] 5.012, 32.14 Ce_2O_3 + 10.61 $(La,Pr)_2O_3$ + 15.38 Nd_2O_3. J. Reitinger (*Über Monazit, Xenotim, Senaït u. natürl. Zirkonoxyd aus Brasilien, Dissert., München* [*Techn. Hochschule*] **1902**, 24); E. Hussak u. Reitinger (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 559). — Bandeirinha, Minas Geraes, D.[22] 4.960, 32.46 + 19.21 + 16.81. Reitinger; Hussak u. Reitinger. — Batum (Kaukasus), D. 5.185, 11.97 La_2O_3, 36.17 Ce_2O_3, 9.32 $(Pr,Nd)_2O_3$. G. Tschernik (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385). — Blatherarm Creek bei Deepwater, N. S. Wales, D. 5.119, 35.70 Ce_2O_3 + 30.73 $(La,Di)_2O_3$. C. Anderson (*Records Austral. Mus.* **5**, 258; *Z. Kryst.* **32**, (1906) 391). — Blaue Berge (nordöstlicher Ausläufer), 14 La_2O_3 + 21.4 Ce_2O_3 + 28.8 Di_2O_3. G. P. Drossbach (*Ber.* **29**, (1896) 2452). — Bohuslän (Nord-), D. 5.12, 56.05 $(La,Ce,Di)_2O_3$. Blomstrand (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 175; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 109). — Burke Co., Nord-Carolina, D. 5.10, 31.38 Ce_2O_3 + 30.88 $(La,Di)_2O_3$. Penfield. — Canada, D. 5.23, 51.61 $(La,Ce,Di)_2O_3$. Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **28**, (1889) 203). — Caravellas (Brasilien), 31.3 Ce_2O_3, 39.9 Di_2O_3 (und La_2O_3?). H. Gorceix (*Compt. rend.* **100**, (1885) 356; *Bull. soc. franç. minér.* **8**, (1885) 32). — Carolina (Nord-), 25.98 Ce_2O_3 + 23.62 $(La,Di)_2O_3$, A. Thorpe (*Chem. N.* **72**, (1895) 92; *Z. Kryst.* **28**, (1897) 222);

45.40 Ce_2O_3 + 6.56 $(La,Pr,Nd)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 243). S. a. Burke Co. — Ceylon: Aninkanda, Morawak Korle, D. 5.20, 27.51 Ce_2O_3 + 29.59 $(La,Di)_2O_3$; Muladiwanella Durayakanda, Gilimale, D. 5.25, 27.15 + 29.59; Ratnapura, D. 5.23, 27.37 + 30.13; D. 5.47, 20.65 + 21.63. JOHNSTONE. — Espirito Santo, Bahia, 62.12 $(La,Ce,Di)_2O_3$. JOHNSTONE. S. a. Serra dos Aymorés. — Holma, Kirchspiel Luhr, Schweden. D. 5.12, 29.62 Ce_2O_3 + 26.43 $(La,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **11**, (1889) 379). — Idaho (Boise City), 46.8 $(La,Ce,Di)_2O_3$, HILLEBRAND bei LINDGREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **4**, (1897) 63); (wahrscheinlich), D. 5.165 bzw. 5.125 u. 5.010, 65.29 bzw. 64.16 u. 64.48 Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **42**, (1904) 9; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 68). — Ilmengebirge (Sibirien), D. 5.266, 34.90 Ce_2O_3 + 17.60 $(La,Di)_2O_3$; D. 5.01, 31.31 + 31.86; D. 4.87, 22.88 + 14.69. C. W. BLOMSTRAND (*Lunds Årsskr.* **25**, (1889) No. 4; *J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 266; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 367 [II]). — Impilaks (Finnland), Huntilla auf der Insel Lokansaari im Ladogasee, 31.63 Ce_2O_3 + 29.68 $(La,Di)_2O_3$, 53.31 $(La,Ce,Di)_2O_3$. W. RAMSAY u. A. ZILLIACUS (*Öfvers. Finska Vetensk. Soc. Förh.* **39**, (1897); *Z. Kryst.* **31**, (1899) 318). — Kamenskaja (Transbaikalien), 30.80 La_2O_3, 27.10 Ce_2O_3, 2.00 Di_2O_3. S. KUSNEZOW (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 361; *N. Jahrb. Miner.* **1913** I, 24). — Kårarfvet, 58.68 $(La,Ce,Di)_2O_3$. BLOMSTRAND (II). — Kristianiafjord (Hvalö), 27.73 Ce_2O_3 + 21.96 $(La,Di)_2O_3$; D. 5.08, 30.46 + 24.37. BLOMSTRAND [I]. — Malayen-Staaten: Kelantan, 60.00 $(La,Ce,Di)_2O_3$; Kulim (Kodah) 64.05; Pahang, 25.46 Ce_2O_3 + 32.72 $(La,Di)_2O_3$; Puchong Babi, Kenringfluß (Perak), 33.74 + 32.53. JOHNSTONE. — Miandrarivo (Madagaskar), D. 5.1, 31.85 Ce_2O_3 + 27.90 $(La,Ce,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 180; vgl. a. **34**, (1911) 63). — Moss (Norwegen), D. 4.89, 32.52 Ce_2O_3 + 29.41 $(La,Di)_2O_3$; D. 4.64, 31.23 + 24.51; (Dillingsö), D. 5.19, 36.63 + 26.78; D. 5.18, 25.82 + 30.62; (Lönneby in Råde), 28.06 + 29.60; D. 4.77, 30.98 + 25.88. BLOMSTRAND [I]. — Neu-Granada, Rio Chico bei Antioquia, 46.4 Ce_2O_3 + 24.5 $(La,Di)_2O_3$. DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1857) 445). — New South Wales [s. a. Blatherarm Creek], Richmond River, D. 5.224, 22.42 u. 22.72 Ce_2O_3 + 22.95 u. 22.78 $(La,Di)_2O_3$, J. C. H. MINGAYE (*Rep. geol. Surv. N. S. Wales* **7**, 222; *N. Jahrb. Miner.* **1907** I, 411); Vegetable Creek, D. 5.001, 36.64 Ce_2O_3 + 30.21 $(La,Di)_2O_3$. W. A. DIXON bei A. LIVERSIDGE (*Miner. N. S. Wales, Sidney* **1882**; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 87). — Nigeria, Nord-: Ekole, 30.72 Ce_2O_3 + 30.02 $(La,Di)_2O_3$; Jarawa-Fluß, Naraguta, 30.50 + 28.80; Kadera, 36.53 + 30.00. Süd-Nigeria: Elbara-Fluß, 31.40 + 29.20; Iboto-Strom, Nsan Oban, 30.38 + 29.60; zwischen beiden, 34.58 + 29.83. JOHNSTONE. — Pisek (Böhmen), 31.05 Ce_2O_3 + 26.64 $(La,Di)_2O_3$. K. PREIS bei VŘBA (*Ber. Böhm. Ges.* **1897**, No. 19; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 526). — Portland Co., Connecticut, D. 5.20, 33.54 Ce_2O_3 + 28.33 $(La,Di)_2O_3$. PENFIELD. — Quebec, Villeneuve, Canada, D. 5.138, 64.45 $(La,Ce,Di)_2O_3$, G. C. HOFMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, 73; *C.-B.* **1887**, 1388); 24.80 Ce_2O_3 + 26.81 $(La,Di)_2O_3$. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 203). — Råde, Norwegen, 35.8 $(Ce,\ldots)_2O_3$. J. SCHILLING (*Das V. der „selt. Erden" im Mineralreiche, München u. Berlin* **1904**, 42). — Serra dos Aymorés (Staat Espirito Santo, Brasilien), 31.21 Ce_2O_3. F. FREISE (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 145). — Transvaal, D. 4.93, 11.25 u. 11.77 La_2O_3 + 34.58 u. 34.50 Ce_2O_3 + 16.00 u. 15.60 Di_2O_3. L. A. AARS (*Über die anal. Best. von Be u. den sog. seltenen Erden, Dissert., Freiburg* (*Kristiania*) **1905**, 22; *C.-B. Miner.* **1907**, 248). — Travancore (Indien), 31.90 Ce_2O_3 + 28.00 $(La,Di)_2O_3$, ferner 61.11 $(La,Ce,Di)_2O_3$. JOHNSTONE. — Ural (Slatoust), 24.78 Ce_2O_3 + 23.40 $(La,Di)_2O_3$, KERSTEN (*Pogg.* **47**, (1839) 385); D. 5.0 bis 5.25, 37.36 + 27.41, HERMANN (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 90; **40**, (1847) 21); D. 5.14, 35.85 $(La,Ce,Di)_2O_3$. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 112).

Monazitoid. — Ist Monazit. — Vom Ural, D. 5.28, mit 70.65% $(La,Ce,Di)_2O_3$; D. 5.18, 73.55. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 31).

Monazitsand. — S. a. S. 74 u. 75. — Aus — Bahia, mit 53.0% $(Ce,\ldots)_2O_3$. R. J. GRAY (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 706). — Bellewood (Nord-Carolina), 59.09. C. GLASER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 614). — Carolina, 58.0, 63.3, 39.0, GRAY; (Nord-), 32.93 Ce_2O_3 u. 7.93 $(La,Di)_2O_3$, GLASER; 12.50 Ce_2O_3 + 8.07 $(La,Di)_2O_3$. O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 10). S. a. Shelby. — Ceylon, Niriella ganga, 26.71 Ce_2O_3 + 30.06 $(La,Di)_2O_3$. JOHNSTONE. — Connecticut, 61.0 $(Ce,\ldots)_2O_3$. GRAY. — Goyaz, 64.1. GRAY. — Minas Geraes, 51.0. GRAY. — Nyassaland, Namalundo Hill bei Chiromo, 32.52 Ce_2O_3 + 26.91 $(La,Di)_2O_3$. JOHNSTONE. — Quebec, 50.2. GRAY. — Quilon bei Travancore, Indien, 28.34. ANONYMUS (*Bull. Imp. Inst.* **9**, Nr. 2; *Min. Eng. World* **1913**, 484; *Metall* **10**, (1913) 465). — Rio Chico, 53.0. GRAY. — Shelby, Nord-Carolina, 63.80 $(Ce,\ldots)_2O_3$. GLASER. — Villa Bella, 62.4. GRAY.

Mosandrit. — S. a. unter Di, Ce, La, Si, Ti, Ca und unter Y, Ce, Zr, Si. — Aus — Låven, D. 3.02, mit 26.56% $(La,Ce,Di)_2O_3$, BERLIN (*Pogg.* **88**, (1853) 156); D. 3.00, 10.45 Ce_2O_3 u. 6.34 CeO_2. H. BÄCKSTRÖM bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 80). — Norwegen, D. 2.986, 20.80 Ce_2O_3 u. 5.58 CeO_2. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 903; *Z. Kryst.* **51**, (1913) 98).

Muromontit. — Näheres unter Er, Y, Ce, La, Fe, Si, Be. — Am Mauersberg bei Marienberg im sächsischen Erzgebirge, D. 4.263, mit 3.54% La_2O_3 + 5.54 Ce_2O_3. TH. KERNDT (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 228).

Musit. — S. Parisit.

Nivenit. — Ein Uraninit. — Aus — Llano Co., Texas, D. 8.29, mit 0.34 CeO_2 + 2.36 $(La,\ldots)O_2$. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 390; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 569). — Marietta, Greenville County, South-Carolina, 0.19 + 2.05. HILLEBRAND.

Nohlit. — S. a. unter Y, Nb, U. — Aus Schweden, D. 5.04, mit 0.25% Ce_2O_3. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **1**, 7; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 535).

Ochroit. — S. Cerit.

Orangit. — Thoriumsilikat. — S. S. 75, 180 und Nachträge dazu. — Aus Batum, D. 5.36, mit 0.73% Ce_2O_2. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385).

Orthit. — Näheres unter Y, Nd, Pr, Ce, La, Fe, Si, Al, Ca. — Vgl. a. in dieser Tabelle unter Allanit, Bagrationit, Bodenit, Bucklandit, Cerin, Muromontit, Pyroorthit, Wasit. — Aus — Alve bei Arendal, D. 3.39, mit 8.10% La_2O_3 + 8.08 Ce_2O_3 + 3.95 Di_2O_3. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**, 24; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 193). — Ambatofotsikely (Madagaskar), D. 3.43, 9.08 Ce_2O_3 u. 7.38 $(La,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 231). — Amelia County, Virginia, D. 3.323. 3.47 La_2O_3 + 11.14 Ce_2O_3 + 6.91 Di_2O_3, F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **4**, (1882) 138); D. 3.368, 8.00 CeO_2 + 14.20 $(La,Di)_2O_3$. G. A. KÖNIG (*Proc. Acad. Nat. Sci. Philadelphia* **1882**. 15; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 425). — Arendal (Näsgrube), D. 2.88, 12.76 $(La,Ce,Di)_2O_3$, STRECKER (*J. prakt. Chem.* **64**, (1854) 386); (Näsgrube) 3.92 Ce_2O_3 + 15.41 $(La,Di)_2O_3$. ZITTEL (*Ann.* **112**, (1859) 85). [S. a. Alve, Buö, Näskilen.] — Banks County, Pennsylvanien, D. 3.825 bis 3.831, 15.67 Ce_2O_3 + 10.10 $(La,Di)_2O_3$. GENTH u. KAYSER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, (1855) 20). — Bethlehem, Pennsylvanien, D. 3.491, 13.42 + 2.70. GENTH u. KAYSER. — Blakstadbro, Froland, Norwegen, D. 3.28, 3.45 La_2O_3 + 9.40 Ce_2O_3 + 7.09 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Buö, Arendal, D. 3.465, 20.97 Ce_2O_3. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Carolina (Nord-), D. 3.15, 1.53 $(La,Ce,Di)_2O_3$, MALLETT (*Chem. N.* **44**, (1881) 215); D. 3.00, 14.81, GENTH (*N. Jahrb. Miner.* **1883** II, 322 [I]); D. 3.54, 23.98; D. 3.49, 23.15. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 114 [II]). S. a. Mitchell County. — Chester County. S. Pennsylvanien. — Dresden (Plauenscher Grund), 20.73 $(La,Ce)_2O_3$. ZSCHAU (*N. Jahrb. Miner.* **1852**, 660). — East Breadford. S. Pennsylvanien. — Egedes Minde. S. Grönland. — Eriksberg bei Stockholm, D. 2.74, 6.59 Ce_2O_3 + 11.42 $(La,Di)_2O_3$; D. 2.87, 6.55 + 10.17. CLEVE [etwa **1866**] bei ENGSTRÖM. — Falun, D. 3.302, 1.10 La_2O_3, 5.66 Ce_2O_3, 2.3 Pr_2O_3 u. 4.6 Nd_2O_3; D. 3.518, 3.24, 6.60, 6.6 u. 6.7. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, (1907) 285; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 292). — Fillefjeld (Norwegen), D. 3.65, 21.43 $(Ce,\ldots)_2O_3$. SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 476; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 460). — Finbo, D. 3.28, 17.39, BERZELIUS (*Afh. Fysik* **5**, (1818) 39; *Pogg.* **51**, (1840) 410); (Gottliebsgang) D. 3.28, 19.44; D.?, 20.51, BERZELIUS; 19.98. BERZELIUS u. HISINGER (*Afh. Fysik* **5**, (1818) 52). — Franklin, New Jersey, Trotter-Grube, D. 3.84, 16.60 Ce_2O_3 + 6.90 $(La,Di)_2O_3$. HUNT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, (1862) 204). — Grönland (Egedes Minde), D. 3.32, 1.04 La_2O_3 + 9.26 Ce_2O_3 + 6.97 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Hitterö, D. 3.50, 20.01 $(La,Ce,Di)_2O_3$; D.?, 21.95, SCHEERER (*Pogg.* **56**, (1842) 479; **61**, (1844) 636; **67**, (1846) 96); D. 3.373, 20.50, SCHEERER u. MÜNSTER (*Pogg.* **61**, (1844) 642); D. 3.503, 7.47 Ce_2O_3 + 12.30 La_2O_3, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.52, 5.46 La_2O_3 + 8.67 Ce_2O_3 + 5.60 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Impilaks am Ladogasee, Finnland; etwas verändert, D. 3.20, 16.45 $(La,Ce,Di)_2O_3$ + 0.80 Sc_2O_3; stark verändert, D. 2.84, 16.80 + 1.00. R. J. MEYER (*Ber. Berl. Akad.* **1911**, 379). — Karlberg, D. 3.07, 6.67 La_2O_3 + 4.35 Ce_2O_3 + 2.88 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Kartagobacke bei Stockholm, D. 3.333 (geglüht 2.406), 12.54 Ce_2O_3 + 8.31 $(La,Di)_2O_3$. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Körsbärshagen, Stockholm, D. 3.37, 7.64 Ce_2O_3 + 10.84 Di_2O_3. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Kragerö, D. 3.54, 19.43 Ce_2O_3, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.57, 4.85 La_2O_3 + 9.24 Ce_2O_3 + 5.58 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Miask, D. 3.47 bis 3.60, 17.39 u. 22.45 (14.79 Ce_2O_3 + 7.66 $(La,Di)_2O_3$), HERMANN (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 273; **43**, (1848) 35, 99); D.?, 16.35, SCHUBIN (*Russ. Berg. J.* **1842** I, 475); D. 3.647, 21.38, RAMMELSBERG (*Pogg.* **76**. (1849) 97); D. 3.67, 19.91, ENGSTRÖM; D.?, 7.81 $(La,Y)_2O_3$ + 8.32 Ce_2O_3 + 1.81 Pr_2O_3 + 3.41 Nd_2O_3, zusammen 13.54. L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der seltenen Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 29, 31); MUTHMANN u. STÜTZEL (*Ber.* **32**, (1899) 2675). — Mitchell County, North Carolina [s. a. dieses], Wiseman's Glimmer-Grube, D. 3.15, 1.53 Ce_2O_3 und La u. Di in Spuren. W. H. SEAMON (*Chem. N.* **46**, (1882) 215). — Monroe, Orange County, New York, D. 3.782, 15.36 Ce_2O_3 + 8.84 $(La,Di)_2O_3$. GENTH u. KAYSER. — Näskilen bei Arendal [s. a. dieses], D. 2.86 bis 2.93, 6.74 Ce_2O_3 + 4.75 $(La,Di)_2O_3$, FORBES u. DAHL (*J. prakt. Chem.* **66**,

(1855) 443); D. 3.47, 6.35 Ce_2O_3 + 14.91 Di_2O_3, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.33, 0.24 La_2O_3 + 6.21 Ce_2O_3 + 10.78 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Norwegen, 4.56 Ce_2O_3. J. W. MALLETT bei W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 374). — Pennsylvanien, D. 3.535, East Breadford, Chester County, 21.27 Ce_2O_3 + 2.40 $(La,Di)_2O_3$, RAMMELSBERG (*Pogg* **80**, (1850) 285); (Chester County), D. 3.48, 18.15 Ce_2O_3 + 2.71 $(La,Di)_2O_3$. ENGSTRÖM. [S. a. Banks County, Bethlehem.] — Radautal, D.[15] 3.7062, 11.23 Ce_2O_3 + 11.73 $(La,Pr,Nd)_2O_3$. J. FROMME (*Miner. Mitt.* [2] **28**, (1909) 305). — Riddarhyttan, 33.43 $(Ce,\ldots)_2O_3$, SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 407, 465); D. 4.15, 26.36. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Sabaragamuwa (Ceylon), D. 3.76, 16.82. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Petersb.* **1913**, 163). — Schmiedefeld (Thüringen), Schwarzer Krux, D. 3.79, 12.49 (3.19 Ce_2O_3 + 9.30 $(La,Di)_2O_3$) u. 13.32. CREDNER (*Pogg.* **79**, (1850) 144). — Schweden, D. 3.77, 14.51, BLOMSTRAND (*J. prakt. Chem.* **66**, (1854) 156); D. 3.814, 5.66 La_2O_3, 8.59 Ce_2O_3, 5.7 Pr_2O_3 u. 2.9 Nd_2O_3. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, (1907) 265; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 293). — Stättåkra, Kirchspiel Alsheda, Småland, D. 3.38, 6.37 La_2O_3 + 10.49 Ce_2O_3 + 5.33 Di_2O_3, ENGSTRÖM; 10.96 Ce_2O_3 + 10.04 $(La,Di)_2O_3$ und 10.26 + 13.56. E. V. CEDERVALL u. B. JÖNSSON bei C. W. BLOMSTRAND (*Denkschr. physiogr. Ges. Lund* **1878**; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 521). — Stockholm (Djurgårdberg, Tiergarten), D. 3.41, 20.55 $(La,Ce,Di)_2O_3$, BERLIN (*Pogg.* **51**, (1840) 465; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 460; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **2**, (1845) 86; *Berz. J. B.* **26**, (1847) 368); (Eriksberg) D. 2.78, 20.01, BAHR (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **2**, (1845) 86; *Berz. J. B.* **26**, (1847) 369); (Kullberg bei Klås), D. 2.88, 11.75, BERLIN; D. 3.22, 6.17 La_2O_3 + 10.57 Ce_2O_3 + 5.97 Di_2O_3. ENGSTRÖM. [S. a. Kartagobacke, Körsbärshagen]. — Suonlaka, Finnland, [Orthit?] D. 3.5, 3.3 $(La,Ce,Di)_2O_3$. MENDELEJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* **1854**, 334). — Svampscott, Massachusetts, D. 3.69 bis 3.71, 21.94. BALCH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, (1862) 248; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 100). — Tunaberg, D. 3.193, 15.60 $(La,Ce,Di)_2O_3$, ERDMANN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **6**, (1849)); 1.34 Ce_2O_3 + 9.77 $(La,Di)_2O_3$. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Ural [s. a. Miask], Werchoturie, D. 3.48 bis 3.66, 16.53 (6.77 Ce_2O_3 + 9.76 $(La,Di)_2O_3$), HERMANN (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 106); D. 3.67, 6.35 La_2O_3 + 10.13 Ce_2O_3 + 3.43 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Weinheim, Baden, D. 3.44, 22.31 $(La,Ce,Di)_2O_3$; D. 3.47, 18.91. STIFFT (*N. Jahrb. Miner.* **1856**, 395). — Westpoint, New York, D. 3.4917, 20.90 $(La,Ce,Di)_2O_3$. BERGEMANN (*Ann.* **84**, (1852) 485). — Wexiö, Schweden, D. 3.77, 14.51, BLOMSTRAND (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **11**, (1854) 296; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 156); 1.16. A. NORDENSKIÖLD bei C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* **1875**, II, 599). — Ytterby, 20.83 u. 29.81, BERLIN (*Dissert., Upsala* **1834**; *Berz. J. B.* **17**, (1838) 221); D. 3.041, 2.84 Ce_2O_3 + 7.68 $(La,Di)_2O_3$; D. 3.33, 5.61 Ce_2O_3 + 12.78 $(La,Di)_2O_3$, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.39, 5.16 La_2O_3 + 5.90 Ce_2O_3 + 7.57 Di_2O_3; D. 2.92, 4.01 + 3.75 + 3.76. ENGSTRÖM.

Osteolith. — Enthält Didym. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [*Trans.*] [3a] **3**, (1878/79) 25; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 448).

Parisit. — Näheres unter Di, Ce, La, Ca, C, Fl und unter Y, Ce, La, Ca, Na, C, Fl. — S. a. Synchysit. — Aus — Igaliko (Grönland), mit 52.1% $(La,Ce,Di)_2O_3$. G. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 336; *N. Jahrb. Miner.* **1895** I, 455; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 84). — Kyschtimsk, Goldwäschen der Barsowka, Sibirien, D. 4.78, 36.56 La + 27.81 Ce. KOROVAEW (*J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 442). — Mukden, D. 4.396, 33.11 La_2O_3 + 21.88 Ce_2O_3; D. 4.331, 32.62 u. 21.81. G. TSCHERNIK (*Notizbl. Petersb. Miner. Ges.* **44**, (1907) 505; *C.-B.* **1908** II, 192). — Muzo, Columbien, D. 4.35, 50.78 La,Ce,Di, R. BUNSEN (*Ann.* **53**, (1845) 147); D. 4.36, 6.86 La + 37.75 Ce + 8.21 Di, A. DAMOUR u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **59**, (1864) 270); D. 4.302, 30.67 Ce_2O_3 + 29.74 $(La,Di)_2O_3$. S. L. PENFIELD u. C. H. WARREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **8**, (1899) 21; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 4). — Quincy (Massachusetts), D. 4.32, 30.94 + 27.31. WARREN bei CH. PALACHE u. CH. H. WARREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 533; *Z. Kryst.* **49**, (1911) 332). — Ravally County, Montana, D. 4.128, 26.14 Ce_2O_3 + 28.46 $(La,Di)_2O_3$. PENFIELD u. WARREN.

Pechblende. — Reine der Woodgrube, Gilpin Co., Col., mit 0.22% CeO_2. W. FOOTE (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, (1906) 223).

Perowskit. — Calcium- bzw. Calciumferrotitanat. — Ein angeblicher Perowskit von Magnet Cove ist Dysanalyt. [S. dort.]

Phonolithe. — Vom Spitzberg bei Brüx in Böhmen, mit 0.03% $(La,Ce,Di)_2O_3$. H. TRENKLER (*Miner. Mitt.* **20**, (1901) 129).

Phosphatfavas. — Von denen der diamantführenden Sande Brasiliens hat nach FLORENCE der Ba-Al-Phosphatfavas (*Gorceixit*) 1.55 u. 2.35% Ce_2O_3, der Sr-Al-Sulfatophosphatfavas (*Harttit*) 1.02, der Bleiphosphatfavas (*Plumbogummit*) 0.16. E. HUSSAK (*Miner. Mitt.* **25**, 335; *C.-B.* **1906** II, 1577).

Phosphocerit. — Ist Monazit.

Piemontit. — Dem Orthit verwandt. — Aus South Mountain, Pennsylvania, mit 0.89% $(La,Ce,Di)_2O_3$. HILLEBRAND bei WILLIAMS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 50).

Pilbarit. — [S. S. 76.] — Aus Westaustralien mit 0.19% Ce_2O_3. E. S. SIMPSON (*Chem. N.* **102**, (1910) 283).

Polyhalit. — Aus Varangéville bei Nancy mit 0.15% Cer. V. DÜRRFELD (*Mitt. Geol. Landesanst. Els.-Lothr.* **7**, (1911) 345; *N. Jahrb. Miner.* **1912** I, 242).

Polykras. — S. a. S. 196 und unter Euxenit. — Näheres unter Er, Y, Nb, U, Ti. — Aus — Carolina (Süd-), mit 6.93% $(La,Ce,Di)_2O_3$. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Ber.* **42**, (1909) 4445). — Hitterö, kristallinisch, D. 5.12, geglüht (Glühverlust 4.02%), 2.72 Ce_2O_3; derb, D. 4.971, geglüht (Glühverlust 3%), 3.03. RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 208). — Slättåkra im Kirchspiel Alsheda, Småland, Schweden, D. 4.98, 3.07 $(Ce,La,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Minnesskrift Fysiogr. Sälsk. Lund* **1878**, Nr. 3, 19; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 524). — Sätersdal, 2.58. HAUSER u. WIRTH.

Polymignit. — Weiteres unter Y, Di, Ce, La, Ta, Nb, Zr, Fe, Ti, Ca. — Aus — Frederiksvärn (Norwegen), D. 4.80, mit 5.0% [?] Cererden, J. BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1824) 338; *Pogg.* **3**, (1825) 210); 5.91 Ce_2O_3 + 5.13 $(La,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 391). — Sibirien, D. 6.337, 5.17 Ce_2O_3. G. P. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **2**, (1908) 89).

Pyrochlor. — Näheres unter Di, Ce, La, Ta, Nb, Fe, U, Ti, Ca, Na, Fl. — S. a. S. 195 und unter Koppit. — Aus — Alnö (Schweden), D. 4.35, mit 3.99% Ce_2O_3, P. J. HOLMQUIST (*Geol. Fören.* **15**, (1893) 588; *Z. Kryst.* **25**, (1895) 424); D. 4.45, 4.36, HOLMQUIST; D. 4.34, 5.03. HOLMQUIST (*Bull. geol. Inst. Upsala* **3**, (1896) Nr. 5; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 308). — Brevig [s. a. Lövö], D. 4.18, 5.00, J. CHYDENIUS (*Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Dissert., Helsingfors* **1861**; *Pogg.* **119**, (1863) 43); D. 4.22, 5.50. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 584; *Pogg.* **144**, (1871) 206). — Frederiksvärn [s. a. Alnö], D. 4.20, 6.80, F. WÖHLER (*Pogg.* **7**, (1826) 427; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 256); D. 4.228, 7.30 u. 6.60. RAMMELSBERG. — Kaiserstuhl, D. 4.563, 9.69. RAMMELSBERG. — Lövö bei Brevig, D. 3.80, 5.16 (einschließlich ThO_2). F. WÖHLER (*Pogg.* **48**, (1839) 90). — Miask, D. 4.32, 13.15, WÖHLER (*Pogg.* **27**, (1833) 80; **48**, (1839) 88); D. 4.20, 5.32, HERMANN (*J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 98); D. 4.35, 7.17, RAMMELSBERG; D. 4.36, 6.75. RAMMELSBERG. — Sundsvale (Schweden), 5.90. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **36**, 712; *C.-B.* **1904** II, 843). — Tschoroch (Batum), 0.71 La_2O_3, 12.34 Ce_2O_3, 0.63 Di_2O_3. G. TSCHERNIK (*Annuaire géol. minér. Russie* **5**, 196; *N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 192). — Ural, D.[18] 4.354, 1.23 La_2O_3, 2.16 Ce_2O_3, 1.94 Di_2O_3. K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1893) 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 335). — Virginia, 0.17 Ce_2O_3. DUNNINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **21**, (1881) 130).

Pyroorthit. — Ein Orthit. — Aus Kårarfvet, mit 13.92% $(La,Ce,Di)_2O_3$. BERZELIUS (*Ann.* **3**, (1816) 26).

Rhabdophan. — Näheres unter Di, Ce, La, P. — Aus — Cornwall, mit 53.82% $(La,Di)_2O_3$, W. G. LETTSOM (*Phil. Mag.* [5] **13**, (1882) 528); 59.00 u. 58.24 $(La,Ce,Di)_2O_3$ (bei 100° getrocknet), 23.19 Ce_2O_3 + 34.77 $(La,Di)_2O_3$. W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 210; *Chem. N.* **45**, (1882) 40). — Scoville bei Salisbury, Connecticut, D. 3.94 bis 4.01, 55.30, 54.87 u. 55.34 $(La,Di)_2O_3$. PENFIELD bei G. J. BRUSH u. S. L. PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **25**, (1883) 462; *Chem. N.* **48**, (1883) 16).

Rinkit. — Näheres unter Di, Ce, La, Si, Ti, Ca. — Aus — Grönland, D. 3.46, mit 21.01 u. 21.49 $(La,Ce,Di)_2O_3$, LORENZEN (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 248); 23.33. CHRISTENSEN bei O. B. BÖGGILD (*Meddelelser om Grönland* **32**, 1; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 625).

Risörit. — Näheres unter Y u. Nb. — Aus Risör, Norwegen, D.[16] 4.179, mit 2.88% $Ce(La,Nd)_2O_3$ und 4.01 $La(Ce,Di)_2O_3$. O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 230; *Ber.* **40**, (1907) 3118).

Rösslerit. — Enthält Spuren von Ceritoxyden. DANA (*Syst. Miner.*, *5. Aufl.*, 556).

Rosenbuschit. — Näheres unter Zr, Si, Ti, Ca, Na, Fl im Nachtrage. — Aus Skådesundskär bei Barkevik (Südnorwegen), D. 3.30, mit 0.33% $(La,Ce,Di)_2O_3$ (?). P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 254; *Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 378).

Rowlandit. — Näheres unter Er, Y, Ce, La, Fe, Si, Fl. — Aus Llano Co., Texas, D. 4.513, mit 5.06% Ce_2O_3 und 9.34 Oxyden der La-Gruppe (Mol.-Gew. 336.8). W. E. HIDDEN u. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 208).

Rutherfordin. — Gehört zu Fergusonit. — Aus Nord-Carolina. Enthält Ce_2O_3. C. U. SHEPARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **20**, (1880) 57).

Samarskit. — Näheres unter Er, Y, Nd, Pr, Ce, La, Ta, Nb, Fe, U. — S. a. S. 196, unten; in dieser Tabelle unter Uranotantal, Vietinghofit und Ytteroilmenit. — Aus — Antanamalaza (Madagaskar), D. 4.2, mit 4.05% $(La,Ce,Di)_2O_3$. A. LACROIX (*Compt. rend.* **152**, (1911) 559). — Aslaktaket, Norwegen, 1.90 $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegm., Kristiania* **1906**, 142). — Baltimore (Jone's Fall), D. 5.96 bis 6.20, 3.85. G. A. KÖNIG bei G. H. WILLIAMS (*Baltimore naturalists field club, April* **1887**; *N. Jahrb. Miner.* **1888** II, 19). — Batum, D. 4.955, 9.43 Ce_2O_3 + 6.35 $(La,Pr,Nd)_2O_3$. G. P. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385). — Canada, D. 4.94, 4.78 Ce_2O_3. G. CH. HOFMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 475). — Carolina (Nord-) (Mitchell County), 3.95 $(La,Ce,Di)_2O_3$, HUNT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, (1852) 341); D. 5.72, 4.24, L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 562); 5.17, SWALLOW (*Proc. Boston Nat. Hist. Soc.* **17**, (1875) 424) bei SMITH; 4.25, ALLEN bei SMITH; D. 5.839, 2.37, C. F. RAMMELSBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **29**, (1877) 817); D. 4.33 (zers.), 1.40 Ce_2O_3 u. 4.00 $(La,Di)_2O_3$. J. W. MALLETT bei W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 373); W. H. SEAMON (*Chem. N.* **46**, (1882) 205). — Colorado (Devil's Head Mountain), D. 6.18, 2.34 $(La,Ce,Di)_2O_3$; D. 6.12, 2.61; D. 5.45, 1.85. W. F. HILLEBRAND (*Proc. Colorado Sc. Soc.* **3**, (1888) 38; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 638). — Miask, D. 5.6, 3.31, FINKENER u. ROSE (*Pogg.* **118**, (1863) 505); D. 5.672, 4.33, RAMMELSBERG; D. 5.6 bis 5.75, 3.31 Ce_2O_3. E. DUBOIS (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **8**, (1905) 133). — Ödegårsletten, Norwegen, 0.89 $(La,Ce,Di)_2O_3$. BLOMSTRAND. — Tschoroch (Batum), D. 5.485, 1.07 La_2O_3 + 3.82 Ce_2O_3 + 0.74 $(Pr,Nd)_2O_3$. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 684; *N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 191; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 627). — Ural, $D.^{14}$ 5.899, 0.37 La_2O_3, 0.25 Ce_2O_3 u. 1.56 $(Pr,Nd)_2O_3$. K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1893) 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 335). — Ungenannt, 1.65 $(La,Ce,Di)_2O_3$. A. G. LEVY (*Analyst* **26**, 64; *C.-B.* **1901** I, 911).

Samiresit. — Näheres s. unter Ta, Nb, Pb, U u. Ti [S. 330]. — Aus Samiresy (Madagaskar), mit 0.20% $(Ce,La,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 87).

Scheelit. — Enthält Di. HORNER (*Chem. N.* **28**, (1873) 282). Ceriterden in dem von Traversella (0.2 bis 0.3%) und Meymac (Corrèze, Frankreich). A. COSSA (*Atti dei Linc.* [*Trans.*] [3a] **3**, (1878/79) 25; *Gazz. chim. ital.* **9**, (1879) 118).

Schizolith. — Wesentlich Natriumcalciummanganosilikat. — Aus — Kangerdluarsuk, mit 0.94% Ce_2O_3. CHR. CHRISTENSEN (*Meddelelser om Grönland* **26**, (1903) 93; *N. Jahrb. Miner.* **1905** II, 188; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 429). — Tutop Agdlerkofia, Distrikt Julianehaap, Grönland, D. 3.089, 1.47 Ce_2O_3. CHR. CHRISTENSEN bei CHR. WINTHER (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 181; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 688).

Scovillit. — S. unter Rhabdophan (aus Scoville).

Serpentin. — Aus Åsen, Norberg, Schweden, mit 1.25; aus Hoittis (Finnland) mit 2.24 $(La,Ce,Di)_2O_3$. LYCHNELL (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1826**, 181; *Berz. J. B.* **7**, (1828) 191).

Sipylit. — Näheres unter Er, Y, Di, Ce, La, Nb. — Aus Little Friar Mountain (Virginia), $D.^{17.5}$ 4.892, mit 3.92% La_2O_3, 1.37 Ce_2O_3, 4.06 Di_2O_3. W. S. BROWN bei J. W. MALLETT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, (1877) 397; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 193).

Staffelit. — Enthält Didym. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [*Trans.*] [3a] **3**, (1878/79) 25; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 448).

Steenstrupin. — Näheres s. unter Di, Ce, La, Si, Na. — [S. a. beim V. der seltenen Erden (S. 349).] — Aus — Julianehaab (Südgrönland), $D._4^{20}$ 3.4009, mit 14.40% Ce_2O_3 + 15.90 $(La,Ce,Di,Y)_2O_3$; D. 3.19, 17.85 CeO_2 + 15.52 $(La,Di)_2O_3$ und 19.40 + 16.68. BLOMSTRAND bei J. C. MOBERG (*Z. Kryst.* **29**, (1898) 398). — Kangerdluarsuk, D. 3.38, 10.66 Ce_2O_3 + 17.04 $(La,Di)_2O_3$. CH. CHRISTENSEN bei O. B. BÖGGILD (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 181; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 691). — Tutop Agdlerkofia, Tunugdliarfik Fjord, D. 3.51, 29.60 $(La,Ce,Di)_2O_3$. CHRISTENSEN.

Steinkohle. — Die Asche einer Steinkohle aus den Gruben von Tkwibulsk, nahe Kutaïs (Kaukasus), weist 10% $(La,Ce,Di)_2O_3$ auf, wovon 37.1% La_2O_3, 38.6 Ce_2O_3, 23.4 Di_2O_3 sind. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 292; *C.-B.* **1897** II, 674).

Synchysit. — Steht dem Parisit nahe. — Weiteres unter Di, Ce, La, Ca, C, Fl. — Aus Narsarsuk, Süd-Grönland, D. 3.90, mit 28.14% Ce_2O_3 + 22.88 $(La,Di)_2O_3$, FLINK bei G. FLINK, O. B. BÖGGILD u. CHR. WINTHER (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 29; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 644); 21.98 + 28.67. R. MAUZELIUS (*Bull. geol. Inst. Upsala* **5**, (1900) 86).

Tengerit. — S. a. $Y_2(CO_3)_3$. — Aus Llano Co., Texas, mit 7% Oxyden der Cergruppe. HILLEBRAND bei W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, (1905) 425).

Thalenit. — Näheres unter Y u. Si. — Aus Årkagen (Värenland), D. 4.41, mit 0.83% Ce_2O_3 + 4.15 $(La,Di,...)_2O_3$. MAUZELIUS bei HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **28**, (1907) 93; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 26; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 102).

Thorianit. — S. S. 77 und Nachträge. — Aus — Boschogotscha-Goldseifen (Transbaikalien) (α-Thorianit), mit 6.3% $(La,Ce,Di)_2O_3$. S. KUSNEZOW (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 361; *N. Jahrb. Miner.* **1913** I, 24). — Ceylon, D. 9.32, in 3 Proben mit 8.04 bzw. 1.02 $(Ce,La,Di)_2O_3$; bzw. 6.39 Ce_2O_3 u. 0.51 $(La,Di)_2O_3$, G. S. BLAKE bei W. R. DUNSTAN (*Rep. Min. Surv. Ceylon* **1904**; *Nat.* **69**, (1904) 510; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 319); DUNSTAN u. BLAKE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, (1905) 253); 0.107 Ce_2O_3 + 0.178 $(La,Di)_2O_3$. W. JAKÓB u. ST. TOLLOCZKO (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1911**, 558). — Von ungenanntem Fundort, 1.05, 0.91, 1.41 $(La,Ce,Di)_2O_3$. OGAWA bei M. KOBAYASHI (*Sc. Rep. Tôhoku Univ. Sendai Japan* **1**, (1910) 201; *N. Jahrb. Miner.* **1913** II, 12; *C.-B.* **1912** II, 1943; **1913** II, 1076).

Thorit. — S. a. unter Orangit, Thorogummit [V. der seltenen Erden (S. 349)], Uranothorit. — Aus — Balangoda, Ceylon, D. 4.98, mit 7.18% $(La,Ce,Di)_2O_3$. BLAKE bei DUNSTAN. — Ceylon, 4.99 Ce_2O_3. F. SODDY u. H. HYMAN (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 1402).

Thulit. — Ein Zoisit. — Aus Suland, Telemarken, Norwegen, mit 25.95% $(La,Ce,Di)_2O_3$. THOMSON (*Outlines Miner.* **1834**; *J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 508).

Titanit. — S. unter Eukolit-Titanit und S. 350.

Ton, diluvialer. — Mit 14.28 u. 12.8% $(La,Ce,Di)_2O_3$. STROHECKER (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 132).

Torrelith. — Aus Sussex County, New Jersey, mit 12.32% $(La,Ce,Di)_2O_3$. BENVIK (*Berz. J. B.* **5**, (1826) 202).

Tritomit. — Weiteres unter Di, Ce, La, Th, Si, Ca, Fl. — Aus — Barkevik, D. 4.045, mit 21.56% La_2O_3, 8.14 Ce_2O_3, 11.26 CeO_2, 4.76 Di_2O_3. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**, 32; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 200). — Brevig, D. 4.178, 16.31 La_2O_3, 10.65 Ce_2O_3, 11.69 CeO_2, 5.57 Di_2O_3. ENGSTRÖM. — Låven (Lamö), D. 4.24, 15.11 La_2O_3 u. 40.36 Ce_2O_3, BERLIN (*J. B.* **1849**, 703); D. 3.908 [?], 12.41 La_2O_3 u. 37.64 Ce_2O_3, D. FORBES (*Edinb. Phil. J.* [2] **3**, 59; *J. B.* **1855**, 954); D. 4.26, 10.66 Ce_2O_3 u. 44.05 $(La,Di)_2O_3$, F. P. MÖLLER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 222; *Ann.* **120**, (1861) 241); D.?, 56.51 $(La,Ce,Di)_2O_3$, einschließlich Y_2O_3 und ThO_2. ENGSTRÖM.

Tschewkinit. — Näheres unter Di, Ce, La, Fe, Si, Ti, Ca. — Aus — Ambositra, Madagaskar, mit 33.13% Ce_2O_3 u. 5.51 $(La,Di)_2O_3$. F. PISANI bei A. LACROIX (*Compt. rend.* **155**, (1912) 672). — Bedford County, Virginia, $D.^{27}$ 4.33 ($D.^{22.2}$ 4.38), 20.05 Ce_2O_3 u. 19.72 $(La,Di)_2O_3$ (19.08 u. 17.16). L. G. EAKINS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 37). — Coromandelküste s. Kanjamalai Hill. — Itrongahy, Madagaskar, 22.67 Ce_2O_3 u. 21.83 $(La,Di)_2O_3$. PISANI bei LACROIX. — Kanjamalai Hill, Salem-Gebiet, Ostindien, D. 4.26, 36% $(La,Ce,Di)_2O_3$, LAUGIER bei BEUDANT (*Minér.* **1832**, II, 652); D. 4.26, 38.38 $(La,Ce,Di)_2O_3$, A. DAMOUR (*Bull. soc. géol.* **19**, (1862) 550); D. 4.363, 23.10. R. HERMANN (*Bull. soc. nat. Moscou* **39**, (1866) 57; *J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 348). — Miask, Ilmengebirge, D. 4.530, 45.09, H. ROSE (*Pogg.* **62**, (1844) 591); D. 4.55, 22.80. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **105**, (1868) 334). — Nelson County, Virginia, D. 4.4, 4.96 La_2O_3, 11.89 Ce_2O_3 u. 15.38 Di_2O_3. R. C. PRICE (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 38).

Turnerit. — Ein Monazit. — Aus — Frankreich, mit 68.00% $(La,Ce,Di)_2O_3$. PISANI (*Compt. rend.* **84**, (1877) 462; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 242). — Moss, D. 4.89, 61.93; D. 4.64, 55.74. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 99; *J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 266). — Virginia, 51.00. DUNNINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, (1882) 158; *Am. Chem. J.* **4**, (1882) 138).

Tyrit. — Ein Fergusonit. — Aus — Arendal, D. 5.30 bis 5.56, mit 5.35 u. 6.10% $(La,Ce,Di)_2O_3$, FORBES u. DAHL (*J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 352); D. 5.124, 3.68. POTYKA (*Pogg.* **107**, (1859) 590). — Helle bei Arendal, D. 4.767 bzw. 4.858, 5.70 bzw. 3.03 Ce_2O_3 und 3.56 bzw. 1.51 $(La,Di)_2O_3$, C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 406); geglüht (Glühverlust 4.88%) 5.99 bzw. 3.19 Ce_2O_3. RAMMELSBERG (*Ber.* **3**, (1870) 948; *Ber. Berl. Akad.* **1872**, 578; *Pogg.* **150**, (1873) 205).

Tysonit. — Ein Bastnäsit. — Näheres unter Di, Ce, La, Fl. — Vom — Cheyenne Mountain beim Pikes Peak, Col., $D.^{28}$ 6.14, mit 42.89% Ce_2O_3 (+ 13 ThO_2?) u. 39.31 $(La,...)_2O_3$. W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **167**; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 51; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 95). [S. a. F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 251). — Pikes Peak, D. 6.12 bis 6.14, 40.16 u. 40.22 Ce, 30.29 u. 30.45 La,Di. O. D. ALLEN u. W. J. COMSTOCK (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **19**, (1880) 391; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 509).

Uraninit. — S. Uranpecherz.

Uranotantal. — Ein Samarskit. — Aus Miask, D. 5.64, mit 2.85% $(Ce, \ldots)_2O_3$. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 178).

Uranothorit. — S. unter Th, U, Si im Nachtrage. — Aus — Arendal, D. 4.38, mit 1.39% $(La,Ce,Di)_2O_3$. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **3**, (1876) 228). — Hitterö, D. 4.80, 1.54 $(La,Ce,Di)_2O_3$. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **5**, (1880) 500; *Z. Kryst.* **5**, (1882) 513). — Landbö (Norwegen), D. 4.303 bis 4.322, mit wenig oder keinem Cer. W. E. HIDDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 440).

Uranpecherz. — S. a. die Angaben unter Bröggerit, Cleveit und Nivenit. — Aus — Ånneröd bei Moss, D. 8.73, mit 0.38% $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 59; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 497). — Arendal, D. 7.49, 2.30 $(Ce, \ldots)_2O_3$. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **4**, (1877) 28). — Brancheville, D. 9.733, 7.20 $CeO_2 + ThO_2$. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 384; *C.-B.* **1890** II, 969 [I]). — Canada, Villeneuve-Grube, Ottawa Co., D. 9.055, 0.40 CeO_2 u. 1.11 $(La,Di)_2O_3$. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 390; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 569 [II]). — Carolina (Nord-), D. 9.086, 0.26 CeO_2 u. 0.50 $(La,Di)_2O_3$. HILLEBRAND (I). [S. a. beim V. der seltenen Erden (S. 349).] (Süd-), Marietta, Greenville County, 0.19 CeO_2 u. 2.05 $(La, \ldots)_2O_3$. HILLEBRAND (II). — Colorado, D. 8.068, 0.22 CeO_2. HILLEBRAND (I). — Elvestad (Norwegen), D. 9.145, 0.21 CeO_2 u. 0.26 $(La,Di)_2O_3$. HILLEBRAND (I). — Glastonbury [s. a. beim V. der seltenen Erden (S. 349)], D. 9.051, 0.46 $(La,Di)_2O_3$ u. 10.31 $(La,Ce,Di)_2O_3 + ThO_2$ [letzteres überwiegend]; D. 9.587, 0.25 CeO_2 u. 0.13 $(La,Di)_2O_3$. HILLEBRAND (I).

Urdit. — Ist Monazit.

Vietinghofit. — Abart des Samarskit. — Näheres unter Y, Nb, Fe, U. — Vom Baikalsee, D. 5.53, mit 1.57% $(La,Ce,Di)_2O_3$. A. DAMOUR (*Bull. Acad. Pétersb.* **23**, (1877) 463).

Wasit. — Zers.-Prod. des Orthit. — Aus Schweden, schwarzbraun, mit 4.64% La_2O_3 + 3.64 Ce_2O_3 + 3.46 Di_2O_3, rot mit 3.50 + 4.19 + 4.42. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**, 26; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 199).

Weibeyeït. — Weiteres unter Di, Ce, La, C, Fl. — Aus Ober-Arö, mit 22.58% La_2O_3, 35.38 Ce_2O_3, 9 Di_2O_3. G. FORSBERG bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 659).

Wiikit. — Weiteres unter Y, Ce, Ta, Nb, Fe, Si, Ti und beim V. der seltenen Erdmetalle [S. 349]. — Aus Impilaks bei Pitkäranta am Ladogasee, Finnland, D. 4.85, mit 2.55% $(La,Ce,Di)_2O_3$. W. CROOKES (*Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 351).

Wismutspat. — S. unter Bismutit.

Wöhlerit. — Näheres unter Nb u. Zr, Nachtrag. — Aus Langesundfjord (Insel Skudesundskjär) bei Barkevik (Südnorwegen), D. 3.44, mit 0.66% $(La,Ce,Di)_2O_3$, P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 360); D. 3.45, mit Spur Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, 903; *C.-B.* **1909** II, 2034).

Wyomingit. — Aus Boarsk Tusk, mit 0.03% $(La,Ce,Di)_2O_3$. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **4**, (1897) 115).

Xenotim. — Weiteres unter $(Y,Er)PO_4$. — Aus — Arendal (Narestö), D. 4.492, mit 0.96% $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 185; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 102). — Aröscheren (Südnorwegen), D. 4.62, 0.32. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) Spezieller Teil, 68). — Brindletown (Burke Co., North Carolina), $D.^{24.2}$ 4.68, 0.93; $D.^{24.4}$ 4.46, 0.77. L. G. EAKINS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 254). — Clarksville (Georgia), 11.36. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 377). — Hitterö (Flekkefjord), 7.98, ZSCHAU (*N. Jahrb. Miner.* **1855**, 513); 8.25 (einschließlich Al_2O_3), SCHIÖTZ (*Vidensk. Selsk. Forh.* **1875**; *N. Jahrb. Miner.* **1876**, 306); D. 4.477 bis 4.522, 1.50. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* **1895**, *Ergänz.* II, 138). — Hvalö, D. 4.49, 1.22. BLOMSTRAND.

Ytterbit. — Ein Gadolinit. — Aus Colorado, D. 4,59, mit 25.97 $(La,Ce,Di)_2O_3$. EAKINS (*Chem. N.* **53**, (1886) 282).

Yttergranat. — Aus Iwangorod, D. 4.525, mit 0.53% Ce_2O_3 u. 0.14 $(La,Di)_2O_3$; G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 1; *Z. Kryst.* **41**, (1905) 182).

Ytteroilmenit. — Ein Samarskit. — Aus Ilmensee, D. 5.398, mit 2.273% $(La,Ce,Di)_2O_3$; D. 5.45, 1.50; D. 5.6 bis 5.7, 2.48. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 121; **95**, (1865) 114).

Yttrialith. — Näheres unter Y, Ce, La, Th, Si. — Aus Llano Co., Texas, D. 4.575, mit 1.86% Ce_2O_3 u. 2.94 $(La,Di)_2O_3$. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474); D. 4.65, 3.07 u. 5.18. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 145).

Yttriumapatit. — Aus Narsarsuk, am Tunugdliarfik-Fjord, Bezirk Julianehaab, Süd-Grönland, D. 3.24, mit 1.52% $(La,Ce,Di)_2O_3$. R. MAUZELIUS bei G. FLINK (*Meddelelser om Grönland* **24**, (1899) 1; *Z. Kryst.* **34**, (1903) 682).

Yttrocalcit. — Näheres unter Er, Y u. Ca. — Aus — Finbo, D.[20] 3.19, mit 1.92% $CeFl_3$. KUPFER bei E. FEDOROW (*Gornyi J.* **3**, 264; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 175). — W. Cheyenne Cañon, El Paso County, Colorado, D. 4.316, 0.83 CeO_2 + 1.55 $(La,Di)_2O_3$. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1892) 386).

Yttrocerit. — Näheres unter Er, Y, Di, Ce, La, Ca, Fl. — Aus — Colorado, D. 4.307, mit 18.19% Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **42**, (1904) 51; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 69). — Finbo, D. 3.447, 18.2 bis 16.4 Ce_2O_3, BERZELIUS (*Schw.* **16**, (1816) 241); D. 3.363, 4.65 Ce_2O_3 u. 4.65 $(La,Di)_2O_3$. RAMMELSBERG (*Ber.* **3**, (1870) 857). — Massachusetts, 16.3 Ce_2O_3. JACKSON (*Proc. Boston N. S. Soc.* **1844**, 166) bei BÖHM (II, 360).

Yttrocrasit. — Näheres unter Er, Y, Th, Ti. — Aus Bournet County, Texas, D.[17] 4.80, mit 2.92% $(Ce, \ldots)_2O_3$. W. E. HIDDEN u. C. H. WARREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **22**, (1906) 515).

Yttrofluorit. — Näheres unter Er, Y, Ca, Fl. — Aus Nordnorwegen, D. 3.54 bis 3.56, mit 1.68% $(La,Ce,Di)_2O_3$. TH. VOGT (*C.-B. Miner.* **1911**, 373).

Yttrogranat. — S. Yttergranat.

Yttrotantalit. — Braunen s. unter Fergusonit. — Näheres unter Er, Y, Ta, Nb. — Aus — Berg in Råde, Norwegen, D. 5.92, mit 1.71% La_2O_3 u. 0.42 Ce_2O_3. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegm., Kristiania* **1906**, 154). — Gamle Kårarfvet, grau, körnig, D. 4.306, 0.47 Ce_2O_3. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 406). — Hattevik, Dillingo, Norwegen, D. 5.85, 0.41 La_2O_3 u. 0.51 Ce_2O_3. BLOMSTRAND bei BRÖGGER. — Miask, D. 5.398, 1.5 $(La,Ce,Di)_2O_3$ (einschließlich ThO_2). HERMANN (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 87). — Ratnapura-Gebiet (Ceylon), 3.72 $(Ce, \ldots)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1913**, 721; *C.-B.* **1913** II, 1612). — Ytterby, 1.85, POTYKA bei R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 115); gelb, D. 4.774, 8.26 Ce_2O_3; ferner 2.22, RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., Leipzig* **1875**, 360); 1.79 u. 2.37, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 578; *Pogg.* **150**, (1873) 202); D. 5.65, 0.4 La_2O_3, 0.88 Ce_2O_3, 0.9 Pr_2O_3 u. 1.4 Nd_2O_3. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, (1907) 265; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 293). — Zno-Terek-Mündung (Kaukasus), D. 5.657, 0.25 La_2O_3, 3.65 Ce_2O_3 u. 0.20 Di_2O_3. G. TSCHERNIK (*Annuaire Géol. Minér. Russie* **5**, (1902) 221; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625).

Yttrotitanit. — S. beim V. der seltenen Erden [S. 349] und unter Keilhauit.

Zirkelit. — Näheres unter Th u. Zr, Nachträge. S. a. beim V. der seltenen Erden [S. 349]. — Aus — Jacupiranga, S. Paōlo, D.[17] 4.741, mit 2.52% Ce_2O_3. PRIOR (*Miner. Mag.* **11**, (1897) 52, 180; *N. Jahrb. Miner.* **1898** II, 196; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 187). — Walaweduwa und Sabaragamuwa, Ceylon, D. 5.2, 1.44 Ce_2O_3 + 2.17 $(La,Di)_2O_3$; D. 5.0 bis 5.1, 2.68 $(La,Ce,Di)_2O_3$; D. 4.72, 1.40. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* **16**, (1913) 309; *N. Jahrb. Miner.* **1914** II, 189).

Zirkon. — Enthält unwägbare Mengen Ce und Di. HAMAY [s. S. 57].

c) *Ytteritgruppe.* — Die wichtigsten Ytteritmineralien sind Gadolinit, Xenotim und Yttrialith (Rowlandit). Fluoride im Yttrocerit, Phosphate im Xenotim, Karbonate im Tengerit. Die Ytteritelemente kommen in größerer Menge noch vor in den Silikaten Arrhenit, Bodenit, Muromontit, in einigen Allaniten oder Orthiten und im Alvit; den Titanatsilikaten Keilhauit, Polymignit, Rutherfordit und Tschewkinit; in den Tantalaten und Niobaten Yttrotantalit, Samarskit, Fergusonit, Polykras und Euxenit, Kochelit, Nohlit, Sipylith, Rogersit. Im Eudialyt von Grönland fand SVANBERG (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1845**, Nr. 2, 37) ein Oxyd, das Y_2O_3 zu sein scheint. CLEVE. Ein Braunstein unbekannter Herkunft enthielt Y_2O_3. PHIPSON (*Bull. soc. chim.* [2] **26**, (1876) 9). Im Sonnenspektrum nachgewiesen. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *J. B.* **1878**, 185).

Die folgende Tabelle gibt in alphabetischer Ordnung der Mineralien und Fundorte ihren Gehalt an Ytteritoxyden an. Wo Literaturangaben und andere Hinweise (wie z. B. auf die D. der verschiedenen Proben) fehlen, sind sie im Abschnitt b) zu finden.

Aeschynit. — Meist überwiegt der Gehalt an $(Ce, \ldots)_2O_3$ [s. S. 353]. — Aus — Hitterö, mit 4.59% Y_2O_3. TSCHERNIK. — Miask, 11.5, BERZELIUS; 4.62, 1.28, 5.30, 4.30 u. 1.12, HERMANN; 1.12 MARIGNAC; 3.10. RAMMELSBERG.

Allanit. — Aus — Alexander County, mit 0.85% Y_2O_3. GENTH. — Amherst County, 1.65. CABELL. — Carolina (Nord-), 0.36 u. 0.33, GENTH; (Statesville), D. 3.63, 1.12 $(Y,Er)_2O_3$. KELLER bei GENTH.

Alshedit. — Ein Titanit. — S. a. unter Y, Fe, Si, Ti, Al, Ca. — Aus Slättåkra, Kirchspiel Alsheda, Småland, D. 3.36, mit 2.78 u. 2.57% $(Y,Er)_2O_3$ (die erste Zahl Mittel aus 5, die zweite aus 3 (älteren) Analysen). W. C. BLOMSTRAND (*Minneskr. Fysiogr. Sälsk. Lund* **1878**, 7; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 522).

Alvit. — Näheres unter Y, Th, Fe, Si, Al und unter Y, Ce, Zr, Fe, Si, Be. — Aus Alve bei Arendal, D. 3.46 bis 3.60, mit 22% Y_2O_3, FORBES u. DAHL (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 447); 1.03. LINDSTRÖM bei A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 26; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 97).

Ampangabeït. — Aus — Ambatofotsikely, D. 3.7559, mit 1.35% $(Y,Er)_2O_3$. DUPARC, SABOT u. WUNDER. — Ampangabe, D. 3.97 bis 4.29, 4.00. PISANI bei LACROIX.

Andenbergit. — Abart des Cyrtolith. — Aus Ytterby, mit 10.93% $(Y,Er)_2O_3$. C. W. BLOMSTRAND (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1886**, Nr. 10; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 82).

Ånnerödit. — Aus Ånneröd, D. 5.7, mit 7.10% Y_2O_3. BLOMSTRAND bei BRÖGGER.

Apatit. — S. unter Yttriumapatit.

Arrhenit. — Aus Ytterby, D. 3.68, mit 22.06% $Y_2O_3 + 11.10$ Er_2O_3. ENGSTRÖM.

Beckelith. — Näheres s. unter Di, Ce, La, Ca, Si. — Aus der Balka Wali-Tarana, D. 4.15, mit 2.80% $(Y,Er)_2O_3$. J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1904**, 485).

Betafit. — S. im Nachtrage zum V. des Nb. — Aus Ambolotora (Madagaskar), mit 0.90% $(Y,Er)_2O_3$. A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040).

Blomstrandin. — Gef. von BLOMSTRAND 28.76 u. 25.62% $(Y,Er)_2O_3$, BRÖGGER; 26.66 Y_2O_3, HAUSER u. HERZFELD; 17.46 Y_2O_3, TSCHERNIK; nach PISANI (1910) kein, bzw. (1912) 0.30 $(Y,Er)_2O_3$. LACROIX.

Bodenit. — Eine Art Orthit. — Aus Boden im Sächsischen Erzgebirge, D. 3.523, mit 17.43% $(Y,Er)_2O_3$. TH. KERNDT (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 219).

Bragit. — Ein Fergusonit. — Aus — Arendal, D. 5,40, mit 32.71% $(Y,\ldots)_2O_3$. MICHAELSON (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 107). — Helle bei Arendal, D. 5.267, 23.67 Y_2O_3 u. 14.56 Er_2O_3. RAMMELSBERG.

Braunstein. — S. unter Pyrolusit.

Bröggerit. — Aus Borneo, D.[16] 9.057, mit 1.565% Y_2O_3. TSCHERNIK. — Bei Moss: aus Ånneröd, D. 8.73, 2.42, BLOMSTRAND; aus Gustavsgruben, D. 8.893, 1.11 $(Y,Er)_2O_3$, HILLEBRAND; aus Råde, D.[15] 9.06, 4.27 u. 4.85 $(Y,\ldots)_2O_3$, K. A. HOFMANN u. W. HEIDEPRIEM (*Ber.* **34**, (1901) 914); aus Moss, D. 9.01, 2.61 Y_2O_3. TSCHERNIK.

Calciothorit. — Aus Arö, D. 4.114, mit 0.23% $(Y,Er)_2O_3$. CLEVE bei BRÖGGER.

Calciumyttriumfluorid. — Aus West Cheyenne Cañon, El Paso County, Colorado, mit 47.58 $(Y,Er)_2O_3$. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1892) 381).

Cappelenit. — S. a. unter Y, Si, Ba u. B. — Aus Klein-Arö, Langesundfjord, Norwegen, D. 4.407, mit 52.55 bzw. 52.62% Y_2O_3. P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 598; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 504; **16**, (1890) 462).

Castelnaudit. — Ein Xenotim. — Aus Bahia mit 60.40% $(Y,\ldots)_2O_3$. DAMOUR (*Bull. geol.* [2] **13**, (1850) 542).

Cerhomilit. — Aus Stokö, D. 3.3888, mit 1.64% Y_2O_3. ENGSTRÖM.

Certitan-Mineral. — Vgl. im Abschnitt a) [S. 356]. — Aus Batum, D. 5.08, mit 6.97% Y_2O_3 u. 0.67 Er_2O_3. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 345; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 513).

Cleveit. — Ein Uraninit. — Aus — Garta bei Arendal, D. 7.49, mit 10.34% $(Y,\ldots)_2O_3$. LINDSTRÖM bei NORDENSKIÖLD (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 201). — Huggenäskillen, D. 8.930, 1.03 Y_2O_3. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 384; *C.-B.* **1890** II, 969). — Skrastorp, D. 8.966, 0.97 $(Y,Er)_2O_3$. HILLEBRAND. — [Über ein V. aus Elvestad s. beim V. der seltenen Erden (S. 348).]

Columbit. — S. a. S. 195 und Nachträge, sowie unter Ta, Nb, Fe [S. 331]. — Aus — Amelia County, Virginia, D. 6.48, mit 0.82% Y_2O_3 (?). F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **4**, (1882) 138). — Madagaskar (bei Ambatofotsikely), D. 5.2726, 1.35 $(Y,Er)_2O_3$. DUPARC, SABOT u. WUNDER. — Mineral Hill, Pennsylvanien, D. 5.262 u. 5.292, 1.78 u. 3.00. GENTH. — Ural, D. 5.43, 2.00. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 123).

Cyrtolith. — S. a. unter Alvit, Andenbergit und Malakon. — Aus — Devil's Head Mountain, Colorado, verunreinigt, D. 3.70, mit 2.27% Y_2O_3 u. 4.77 Er_2O_3; D. 3.60, 2.48 u. 4.76; D. 3.64, 3.13 u. 4.55. HILLEBRAND. — Mount Antero, Chaffee County, Colorado, D. 4.258, 0.60 und 0.65 Y_2O_3. F. A. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **44**, (1902) 387).

Danburit. — Aus Danbury, Connecticut, D. 2.83, mit 0.85% Y_2O_3. SHEPARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **35**, (1839) 137; *Pogg.* **50**, (1840) 182).

Delorenzit. — Näheres unter Y, Fe, U, Ti. — Aus Craveggia, Piemont, D. 4.7, mit 14.63% Y_2O_3. ŠTĚRBA bei F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **45**, (1908) 76).

Dysanalyt. — Aus Magnet Cove, D. 4.18, mit 5.42% $(Y,Er,Tb)_2O_3$ (überwiegend Tb). MAR.

Erdmannit. — Aus — Arö bei Brevig, mit 1.49 Y_2O_3, NOBEL; 1.63. MICHAELSON. — Stokö, 1.43, BLOMSTRAND; 1.64 Y_2O_3 + 0.50 Er_2O_3. ENGSTRÖM.

Eukolit. — Aus Skudesundsskjär bei Barkevik, D. 3.104, mit 0.32% Y_2O_3. P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 504).

Eukolit-Titanit. — Aus Langesundfjord, D. 3.59, mit 0.59% Y_2O_3. G. LINDSTRÖM bei BRÖGGER (*a. a. O.*, 516).

Eukrasit. — Mit 4.33% Y_2O_3 u. 1.62 Er_2O_3. PAIKULL.

Euxenit. — Aus — Alve bei Tromsö-Arendal, D. 4.89 bis 4.99, mit 29.35% $(Y,Er)_2O_3$, FORBES; D. 5, 28.22 Y_2O_3 u. 3.49 Er_2O_3, RAMMELSBERG; 27.73 $(Y,Er)_2O_3$. BLOMSTRAND bei BRÖGGER. — Ambolotara, D. 4.862, 18.38 Y_2O_3. LACROIX (I). — Andibakely, D. 4.59, 20.80 $(Y,Er)_2O_3$. LACROIX. — Arendal, D. 4.96, 34.58, CHYDENIUS (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 433); 28.47. HAUSER u. WIRTH. [HOFMANN u. PRANDTL s. beim V. der seltenen Erdmetalle, S. 348.] — Brevig (Norwegen), D. 4.98 bis 5.01, 36.17 $(Er,Ho)_2O_3$. K. A. HOFMANN (*Ber.* **43**, (1910) 2631). — Carolina (Nord-), [wohl zers. Samarskit] D. 4.33, 13.46 $(Y,Er)_2O_3$. SEAMON. — Cooglegong, D. 5.1 bis 5.4, 15.76 Y_2O_3 u. 9.27 Er_2O_3. SIMPSON. — Embabaan-Gebiet, D. 4.996, 17.11 $(Y,Er)_2O_3$. PRIOR. — Eytland bei Lindesnäs, D. bis 5.103, 14.60 Y_2O_3 u. 7.30 Er_2O_3, RAMMELSBERG; 27.32 $(Y,Er)_2O_3$. HAUSER u. WIRTH. — Hitterö, 13.20. C. J. JAHN (*Dissert., Jena* **1871**, 25). — Jölster, D. 4.60, 25.09 $(Y,Er)_2O_3$. SCHEERER. — Karra akungnak, 28.43. CHR. CHRISTENSEN bei O. B. BÖGGILD (*Meddelelser om Grönland* **32**, (1905) 1; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 625). — Möretjär, D. 4.672, 16.63 Y_2O_3 u. 9.06 Er_2O_3. RAMMELSBELG. — Norwegen, D. 5.10, 18.23 $(Y,Er)_2O_3$. BEHREND. — Sätersdal, D. 4.62, 24.68 $(Y,Er)_2O_3$. LANGE. — Samiresy, 17.80. LACROIX. — Tvedestrand, D. 4.73, 28.97. SCHEERER. — Vom ungenannten Fundort, D. 5.27, 16.63. AARS. — S. a. unter a) [S. 348].

Fergusonit. — Aus — Berg in Råde, Norwegen, D. 4.97, mit 35.03% $(Y,Er)_2O_3$. BLOMSTRAND bei BRÖGGER. — Carolina (Nord-), D. 5.6, 37.21. MALLETT; SEAMON. — Ceylon, D. 5.36, 41.22; D. 5.60, 42.93. BLAKE. — Cooglegong, D. 6.236, 23.00 Y_2O_3 u. 8.38 Er_2O_3. SIMPSON. — Gamle Kårarfvet, 30.43 $(Y,Er)_2O_3$, J. J. CHYDENIUS bei A. E. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **111**, (1860) 284); D. 4.306, 31.02 Y_2O_3 u. 1.85 Er_2O_3. RAMMELSBERG. — Grönland, D. 5.24, 41.91 $(Y,Er)_2O_3$, HARTWELL; D. 5.61, 38.61, ROSE; D. 5.577, 25.25 Y_2O_3 u. 9.96 Er_2O_3. RAMMELSBERG. — Hampemyr, 37.15 $(Y,Er)_2O_3$. HERMANN. — Madagaskar, D. 5.58, 31.20 $(Y,Er)_2O_3$. LACROIX. — Massachusetts, D. 5.68, 46.01. SMITH. — Morogoro, D. 4.801, 14.12 Y_2O_3. KLÜSZ bei P. KRUSCH (*Z. prakt. Geol.* **19**, (1911) 83). — Norwegen, D. 4.68, 31.09 $(Y,Er)_2O_3$. ASTON bei RAMSAY u. TRAVERS. — Rakwana (Ceylon), D. 4.95, 24.67 Y_2O_3 u. 13.24 Er_2O_3, bzw. 39.84 $(Y,Er)_2O_3$ + CaO. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **10**, (1893) 234; *Z. Kryst.* **25**, (1895) 300). — Schlesien, D. 5.47, 40.00. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **17**, (1865) 567). — Terek, Kaukasus, D. 5.657, 36.52. TSCHERNIK. — Texas (Llano Co.), D. 5.67, 42.33; D. 4.30 bis 4.48, 31.36. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 477). — Virginia, 27.90. MALLETT. — Westaustralien, 27.73 Y_2O_3. WEDEKIND u. MAASS. — Ytterby, D. 4.89, 39.80 $(Y,Er)_2O_3$, NORDENSKIÖLD (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1860**; *Pogg.* **111**, (1860) 285); D. 5.56, 30.45, RAMMELSBERG; D. 4.751, 27.69 Y_2O_3 u. 12.44 Er_2O_3; D. 5.056, 40.05 $(Y,Er)_2O_3$. RAMMELSBERG. — Vom ungenannten Fundort, 38.61. WEBER bei RAMSAY u. TRAVERS.

Fluocerit. — Aus — Brodbo, mit 1.12% $(Y,Er)_2O_3$. BERZELIUS. — Dalarne, 3.96, WEIBULL; 3.39. RAMMELSBERG.

Gadolinit. — S. a. unter Ytterbit. — Aus — Batum, mit 28.38% Y_2O_3 u. 11.01 Er_2O_3. TSCHERNIK (I). — Broddbo, 45.93 $(Y,Er)_2O_3$, Berzelius; 35.78. PETERSSON. — Burnett County, 44.35 u. 44.65. GENTH. — Colorado, 35.7. SCHILLING. — Cooglegong, 33.40. DAVIS. — Dalekarlien, 50.51. TSCHERNIK (III). — Devil's Head Mountain, 9.50 Y_2O_3 u. 12.74 Er_2O_3. EAKINS (I). — Falun, 36.54 $(Y,Er)_2O_3$. CONNEL. — Finbo, 45.00, BERZELIUS; 42.75. PISANI. — Hackberry, 36.86. PALMER. — Hitterö, 45.67 u. 44.96 $(Y,Er)_2O_3$, SCHEERER; 30.59 Y_2O_3 u. 10.91 Er_2O_3, HUMPIDGE u. BURNEY; 45.51 $(Y,Er)_2O_3$, RAMMELSBERG; 45.62, BLOMSTRAND; 46.51,

PETERSSON, 47.8, SCHILLING; D. 4.582, 46.79; D. 4.544, 47.10; D. 4.447, 48.10. TSCHERNIK (III). — Idaho, Grundmasse, 42.94; Einschlüsse, 51.94. TSCHERNIK (II). — Kårarfvet, 47.46 $(Y,Er)_2O_3$, BERZELIUS; 45.20, RICHARDSON; (Gamla) 40.73 $(Y,Er)_2O_3$; (Nya) 36.71. PETERSSON. — Karlberg, 38.09 $(Y,Er)_2O_3$. PETERSSON. — Llano County, D. 4.276 (Kern, Umwandlungsprod.?), 58.30 Y_2O_3, und Hülle (Metagadolinit), D. 3.494, 21.85 Y_2O_3, GOLDSMITH; D. 3.592, 44.45 u. 44.30 Y_2O_3, GENTH; D.[17.4] 4.239, 41.55 $(Y,Er)_2O_3$, EAKINS (II); 48.2. SCHILLING. — Malö, 35.95 $(Y,Er)_2O_3$. PETERSSON. — Schreiberhau, 43.0. WEBSKY. — Stora Tuna, 22.93 Y_2O_3 u. 11.65 Er_2O_3. LINDSTRÖM. — Torsårker, 46.08 $(Y,Er)_2O_3$. PETERSSON. — Ytterby, 50.00, 45.53, 49.60 u. 51.46 Y_2O_3, BERLIN; 37.57, BAHR u. BUNSEN; 35.16 Y_2O_3 u. 4.11 Er_2O_3, HUMPIDGE u. BURNEY; 38.13 $(Y,Er)_2O_3$, RAMMELSBERG; 47.06 u. 44.39, BLOMSTRAND; 45.96 u. 45.30, PETERSSON; 48.32, TSCHERNIK (II); 43.5, SCHILLING; 49.95 u. 48.77. TSCHERNIK (III). — Von ungenanntem Fundort, 45.3 $(Y,Er)_2O_3$, THOMSON u. STEELE; 34.64 Y_2O_3 u. 2.93 Er_2O_3, KÖNIG; 32.45 rohes Y_2O_3. DUBOIN.

Granat. — Im Granitgang an den Kochelwiesen bei Schreiberhau, D. 4.197, mit 0.49% Yttrium. M. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **20**, (1868) 257).

Grothit. — Ein Titanit. — Aus — dem Plauenschen Grund, mit 2.44% $Y_2O_3 + Al_2O_3$. P. GROTH (*N. Jahrb. Miner.* **1866**, 44). — Waldheim, 0.88 Y_2O_3. SCHMÖGER bei H. CREDNER (*Z. d. Geol. Ges.* **27**, (1875) 205).

Guarinit. — Vom Vesuv, mit 1.23% Y_2O_3 (!). REBUFFAT.

Hamartit. — Mit 1.12% $(Y,\ldots)_2O_3$. BERZELIUS.

Hellandit. — Von Lindvikskollen mit 19.29 (stark zers. 19.71)% Y_2O_3 und 15.43 (13.26) Er_2O_3. AARS bei BRÖGGER.

Hjelmit. — S. a. unter a) [S. 348] und b) [S. 359]. — Aus Kårarfvet, mit 5.19% Y_2O_3, NORDENSKIÖLD; 1.81, RAMMELSBERG; 1.65. WEIBULL.

Hussakit. — Weiteres unter Er, Y, P, S. — Aus Dattas bei Diamantina, D. 4.587, mit 43.43% Y_2O_3, 14.82 Er_2O_3 u. 1.99 Gd_2O_3. E. H. KRAUS u. J. REITINGER (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 270).

Johnstrupit. — Mit 1.11% Y_2O_3. BÄCKSTRÖM bei BRÖGGER.

Kainosit. — Näheres unter Er, Y, Si, Ca, C. — Aus — Hitterö, D. 3.413, mit 38.00 u. 37.34% $(Y,Er)_2O_3$. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **8**, (1886) 143; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 399). — Kogrube, Nordmarkgebiet, D. 3.38, 35.9 $(Y,Er)_2O_3$. MAUZELIUS bei H. J. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **19**, (1897) 54; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 311).

Kainosit-Lanthanit-Gemenge. — Aus Hitterö, D. 3.816, mit 28.05% $(Y,Er)_2O_3$. TSCHERNIK.

Karyocerit. — Von Aröscheeren, mit 2.21% Y_2O_3 (At.-Gew. 101.3). CLEVE bei BRÖGGER.

Keilhauit. — Aus Arendal mit 9.62 u. 9.74% $(Y,\ldots)_2O_3$, ERDMANN; 4.78. FORBES; 6.27 (D.3.55). C. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem. Leipzig* **1886**, *Ergänz.* I, 269; vgl. a. **1895**, II, 443).

Kochelit. — Näheres unter Er, Y, Nb, Zr, Fe, Pb. — Aus Schreiberhau, Schlesien, D. 3.74, mit 17.22% $(Y,Er)_2O_3$. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **20**, (1868) 250).

Kryptolith. — Aus Kårarfvet bei Falun, mit 0.83% Y_2O_3. BLOMSTRAND.

Lanthanit. — Aus Bastnäs, D. 2.69 bis 2.74, mit 0.79% Yttererden vom Mol.-Gew. 252.9. LINDSTRÖM.

Loranskit. — Aus Finnland, D. 4.162, mit 10% Y_2O_3. NIKOLAJEW.

Malakon. — S. a. auf S. 3, 58 und bei den Nachträgen dazu; ferner beim Cyrtolith [S. 371] und im Abschnitt a) [S. 348]. — Aus — Hitterö, D. 3.903, mit 0.34% $(Y,Er)_2O_3$. TH. SCHEERER (*Pogg.* **62**, (1844) 436). — Mukden, D. 4.016, 4.55. G. TSCHERNIK (*Notizbl. Petersb. Miner. Ges.* **44**, (1907) 507; *C.-B.* **1908** II, 192). — Ytterby, D. 3.29, 8.49, A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **3**, (1876) 229; *Z. Kryst.* **1**, (1877) 384); 14.19. BLOMSTRAND (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1886**, 12).

Mangangranat. — Aus Kårarfvet bei Falun, nach TENOW in einer hellroten Varietät, D. 4.197, mit 1.19 u. 1.18% Y_2O_3, in einer dunkelbraunen, D. 4.068, 1.23. C. BENEDICKS (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **7**, 271; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 640).

Marignacit. — Aus Wausau, Wisconsin, D. 4.13, mit 5.07% Y_2O_3 und einer Spur Er_2O_3. WEIDMAN u. LENHER.

Melanocerit. — Von Kjeö, D. 4.129, mit 9.17% Y_2O_3. CLEVE bei BRÖGGER.

Metagadolinit. — S. GOLDSMITH bei Gadolinit.

Michaelsonit. — S. Erdmannit.

Mikrolith. — Aus — Chesterfield, Massachusetts mit 7.42% $(Y,Er)_2O_3$. SHEPARD bei R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 186). — Virginia, D. 5.65, 0.23. DUNNINGTON.

Monazit. — Aus — Alobaca, Bahia, mit 0.70% $(Y,Er)_2O_3$. JOHNSTONE. — Ambatofotsikely, 0.30 $(Y,Er)_2O_3$. DUPARC, SABOT u. WUNDER. — Amelia County, 1.10. DUNNINGTON. — Arendal, 3.82 und 0.78. BLOMSTRAND (I). — Batum, 7.69 Y_2O_3. TSCHERNIK. — Blatherarm Creek, Spuren. ANDERSON. — Blaue Berge, 1.5 $(Y,Er)_2O_3$. DROSSBACH. — Bohuslän, 2.54. BLOMSTRAND. — Canada, 4.76. GENTH. — Carolina, 2.07. TSCHERNIK. — Ceylon, 2.54, 3.93, 2.14 u. 0.94. JOHNSTONE. — Espirito Santo, 0.80. JOHNSTONE. — Holma, 2.54. BLOMSTRAND (III). — Idaho, 2.52, 3.47 und 3.48. TSCHERNIK. — Ilmengebirge, 0.43, 0.52 und 1.71. BLOMSTRAND (II). — Impilaks, 2.86 u. 3.22. RAMSAY u. ZILLIACUS. — Kamenskaja, 2.50. KUSNEZOW. — Kårarfvet, 0.83. BLOMSTRAND (II). — Kristianiafjord, 2.86 u. 1.58. BLOMSTRAND (I). — Malayen-Staaten, 2.82, 2.40, 2.80 und 0.91. JOHNSTONE. — Miandrarivo, 2.93. PISANI bei LACROIX. — Moss, D. 4.89, 2.04; D. 4.64, 1.83; (Dillingsö) D. 5.19, 1.81; D. 5.18, 2.03; (Lönneby in Råde) 1.82 $(Y,Er)_2O_3$; D. 4.77, 2.76. BLOMSTRAND (I). — New South Wales, Richmond River, 0.16. MINGAYE. — Nigeria, Nord-, 2.74, 1.43 und 0.39; Süd-, 2.00, 1.33 und 1.29. JOHNSTONE. — Quebec, Villeneuve, 4.76. GENTH. — Transvaal, 2.14 u. 1.99. AARS. — Travancore, 0.46 u. 0.62. JOHNSTONE.

Monazitsand. — Aus — Bahia mit 1.2% $(Y,Er)_2O_3$. GRAY. — Carolina, 0.1, GRAY; (Nord-) 0.48, BOUDOUARD; 13.98 (+ ZrO_2). GLASER. — Ceylon, 1.46. JOHNSTONE. — Goyaz, 5.1. GRAY. — Minas Geraes, 2.2. GRAY. — Nyassaland, 1.50. JOHNSTONE. — Quebec, 4.5. GRAY. — Rio Chico, 3.2. GRAY. — Shelby, unter 1.52. GLASER. — Villa Bella, 4.4. GRAY.

Mosandrit. — Aus — Låven, D. 3.00, mit 3.52% Y_2O_3. BÄCKSTRÖM bei BRÖGGER. — Norwegen, 0.79. TSCHERNIK.

Muromontit. — Näheres unter Er, Y, Ce, La, Fe, Si, Be. — Aus Mauersberg im sächsischen Erzgebirge, D. 4.263, mit 37.14% $(Y,Er)_2O_3$. TH. KERNDT (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 228).

Naegit. — Weiteres in den Nachträgen zu Zr u. Si. — Mit 9.12% Y_2O_3. HAGA bei T. WADA (*Beitr. Miner. Japan* **1906**, 23; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 316).

Nivenit. — S. a. unter Er, Y, Th, Pb, U. — Aus — Llano Co., Texas, D. 8.01, mit 11.22% $(Y,Er)_2O_3$. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 474); D. 8.29, 9.46. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, (1891) 390; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 569). — Marietta, South-Carolina, 6.16. HILLEBRAND.

Nohlit. — Aus Schweden, D. 5.04, mit 14.36% Y_2O_3. NORDENSKIÖLD.

Orangit. — Aus Batum, D. 5.36, mit 1.33% Y_2O_3. TSCHERNIK.

Orthit. — Aus — Alve bei Arendal, D. 3.39, mit 1.92% Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Ambatofotsikely, D. 3.43, 0.40 $(Y,Er)_2O_3$. PISANI bei LACROIX. — Blakstadbro, D. 3.28, 1.49 Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Carlberg, D. 3.07, 2.08. ENGSTRÖM. — Carolina (Nord-), D. 3.15, 8.20, MALLETT; D. 3.00, 0.85, GENTH (I); D. 3.54, 0.36; D. 3.49, 0.33. GENTH (II). — Dresden, 0.69. ZSCHAU. — Eriksberg, D. 2.74, 1.28; D. 2.87, 1.36. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Falun, D. 3.302, 9.90; D. 3.518, 10.01. TSCHERNIK. — Fillefjeld, D. 3.63, 1.91. SCHEERER. — Finbo, D. 3.28, 3.80, BERZELIUS; (Gottliebsgang) 3.44 und 2.87, BERZELIUS; 3.16. BERZELIUS u. HISINGER. — Hitterö, D. 3.50, 0.35; D. ?, 1.45, SCHEERER; D. 3.373, 1.50, SCHEERER u. MÜNSTER; D. 3.503, 1.11, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.52, 0.87 Y_2O_3+0.52 Er_2O_3. ENGSTRÖM. — Karlberg, D. 3.07, 2.08 Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Kartagobacke, D. 3.333, 1.93. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Körsbärshagen, D. 3.37, 1.88. CLEVE bei ENGSTRÖM. — Miask, 0.95, SCHUBIN; D. ?, 7.81. STÜTZEL; MUTHMANN u. STÜTZEL. — Mitchell County, North Carolina, D. 3.15, 8.20 Y_2O_3. SEAMON. — Näskilen, D. 3.47, 1.86, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.33, 1.38 Y_2O_3+1.53 Er_2O_3. ENGSTRÖM. — Norwegen, 20.83 Y_2O_3. MALLETT bei HIDDEN. — Pennsylvanien, D. 3.48, 1.65 Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Radautal, D.[15] 3.7062, 0.21. FROMME. — Sabaragamuwa, D. 3.76, 0.47. TSCHERNIK. — Schmiedefeld, D. 3.79, 0.56. CREDNER. — Schweden, D. 3.77, 0.69, BLOMSTRAND; D. 3.814, 0.65. TSCHERNIK. — Slättåkra, D. 3.38, 1.52 Y_2O_3, ENGSTRÖM; 1.96 und 1.10 $(Y,Er)_2O_3$. CEDERVALL u. JÖNSSON bei BLOMSTRAND. — Stockholm (Djurgårdberg, Tiergarten), D. 3.41, 1.18, BERLIN; (Eriksberg) D. 2.78, 0.59, BAHR; (Kullberg bei Kläs) D. 2.88, 2.12, BERLIN; D. 3.22, 0.78 Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Suontaka, D. 3.5, 1.5. MENDELEJEW. — Swampscott, Massachusetts, D. 3.69 bis 3.71, 1.32. BALCH. — Tunaberg, D. 3.193, 2.21. ERDMANN. — Ural (Werchoturie), D. 3.48 bis 3.66, 1.50, HERMANN; D. 3.67, 1.24 Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Weinheim, D. 3.44, 2.42; D. 3.47, 1.47. STIFFT. — Wexiö, D. 3.77, 0.69. BLOMSTRAND. — Ytterby, 4.87 u. 4.56, BERLIN; D. 3.04, 2.92; D. 3.33, 4.20, CLEVE bei ENGSTRÖM; D. 3.39, 2.74 Y_2O_3+2.00 Er_2O_3; D. 2.92, 2.77 + 0.78. ENGSTRÖM.

Parisit. — Aus — Igaliko, mit 2.5% Y_2O_3. NORDENSKIÖLD. — Mukden, D. 4.396, 7.86; D. 4.331, 8.76. TSCHERNIK. — Quincy, D. 4.32, Spur. WARREN.

Phenakit. — Gewöhnlich Be_2SiO_4. — Solcher aus der Goldgrube San Miguel de Piracicaba (Brasilien), kubischer Kristall, D. etwa 4.4, enthält 62.62% Yttererden, 33.21 P_2O_5, außerdem 3.05 $Al_2O_3+Be_2O_3$, 1.41 SiO_2, Summe 100.29. E. HUSSAK (*C.-B. Miner.* **1909**, 268).

Piemontit. — Dem Orthit verwandt. — Aus South Mountains, Pennsylvania, mit 1.52% $(Y,Er)_2O_3$. HILLEBRAND bei WILLIAMS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 50).

Pilbarit. — [S. S. 76.] — Aus Westaustralien, mit 0.49% Y_2O_3. E. S. SIMPSON (*Chem. N.* **102**, (1910) 283).

Plumboniobit. — Weiteres unter Y, Nb, Pb, U. — Aus Deutsch-Ostafrika, D.[15] 4.801 bis 4.813, mit 14.26% Y_2O_3. O. HAUSER u. L. FINCKH (*Ber.* **42**, (1909) 2270).

Polykras. — Aus — Carolina (Süd-), mit 22.01% $(Y,Er)_2O_3$. HAUSER u. WIRTH. — Davis Land, Henderson Co., Nordcarolina, D. 4.724 bis 4.78, 27.55 $(Y,Er)_2O_3$. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 302; **41**, (1891) 438). — Hitterö, D. 5.12, 24.30 Y_2O_3 u. 7.84 Er_2O_3; D. 4.971, 24.35 u. 9.11. RAMMELSBERG. — Slättåkra, D. 4.98, 19.51 $(Y,Er)_2O_3$. BLOMSTRAND. — Sätersdal, 25.42. HAUSER u. WIRTH. — Upper Saluda River, Marietta, Südcarolina, D. 4.925 bis 5.038, 21.23 $(Y,Er)_2O_3$. HIDDEN u. MACKINTOSH.

Polymignit. — Aus Frederiksvärn, D. 4.80, mit 11.5% [?] $(Y,Er)_2O_3$, BERZELIUS; 2.26. BLOMSTRAND. — Sibirien, D. 6.337, 21.56 Y_2O_3. TSCHERNIK.

Priorit. — Der Euxenit aus Swaziland PRIOR's. S. unter Er u. Y.

Pyrochlor. — Aus — Darjal am Terek, D.[17] 4.308, mit 5.66% Y_2O_3 (einschließlich Ce_2O_3). G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 365; *Z. Kryst.* **51**, (1913) 93). — Miask, D. 4.32, 0.81, WÖHLNR; D. 4.20, 0.70. HERMANN. — Sundsvale, 0.46. TSCHERNIK. — Ural, D.[18] 4.354, 0.56. VON CHRUSTSCHOFF.

Pyrolusit. — Handelsware mit 0 10% Y_2O_3. T. L. PHIPSON (*Chem. N.* **33**, (1876) 243).

Pyroorthit. — S. Orthit. — Aus Kårarfvet, mit 4.87% $(Y,Er)_2O_3$. BERZELIUS (*Ann.* **3**, (1816) 26).

Retzian. — Weiteres unter Y, As, Mn, Ca. — Aus Mossgrube, Nordmarken, mit 10.3% Y_2O_3. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **19**, (1897) 106; *N. Jahrb. Miner.* **1898** II, 210).

Rhabdophan. — Aus — Cornwall, mit 9.93% $(Y,Er)_2O_3$, LETTSOM; 2.09. HARTLEY. — Scoville, Conn., D. 3.94 bis 4.01, 8.34, 8.67 u. 8.51. BRUSH u. PENFIELD.

Rinkit. — Aus Grönland, D. 3.46, mit 1.15 u. 0.40% $(Y,Er)_2O_3$. LORENZEN.

Risörit. — Aus Risör, D.[16] 4.179, mit 36.28 und 36.99 (bzw. 41.19 einschließlich $(La, Ce, Di)_2O_3$)% $(Y,Er)_2O_3$. HAUSER.

Rogersit. — Aus Carolina, D. 3.31, mit 60.12% $(Y,Er)_2O_3$. J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **13**, (1877) 367).

Rowlandit. — Mit 47.70% Ytteritoxyden (Mol.-Gew. 266.2). HIDDEN u. HILLEBRAND.

Samarskit. — Aus — Antanamalaza, D. 4.2, mit 9.50% $(Y,Er)_2O_3$. LACROIX. — Aslaktaket, Norwegen, 8.33 $(Y,Er)_2O_3$. BLOMSTRAND bei BRÖGGER. — Baltimore, D. 5.96 bis 6.20, 11.90. KOENIG bei WILLIAMS. — Batum, D. 4.955, 5.08. TSCHERNIK. — Canada, D. 4.94, 14.34. HOFFMANN. — Carolina (Nord-), 11.11, HUNT; D. 5.72, 14.49, L. SMITH; 12.84, SWALLOW bei SMITH; 14.45, ALLEN bei SMITH; 16.90, RAMMELSBERG; 13.46. MALLETT bei HIDDEN; SEAMON. — Colorado, D. 6.18, 6.41 Y_2O_3 u. 10.71 Er_2O_3; D. 6.12, 5.96 Y_2O_3 u. 10.70 Er_2O_3; D. 5.45 (zers.), 5.64 Y_2O_3 und 9.82 Er_2O_3. HILLEBRAND. — Miask, D. 5.6, 5.10 und 4.72 $(Y,Er)_2O_3$, CHANDLER (*Pogg.* **118**, (1863) 498); 12.61 u. 15.90 (letztere Zahl einschließlich $(La, Ce, Di)_2O_3$), H. ROSE mit FINKENER und STEPHANS; 12.62, RAMMELSBERG; D. 5.6 bis 5.75, 12.61 Y_2O_3. DUBOIS. — Ödegårdsletten, Norwegen, 9.07 $(Y,Er)_2O_3$. BLOMSTRAND. — Tschoroch, D. 5.485, 6.65 Y_2O_3 u. 2.72 Er_2O_3. TSCHERNIK. — Ural, D.[14] 5.899, 7.83 Y_2O_3 u. 13.37 $Er_2O_3+ThO_2$. CHRUSTSCHOFF. — Ungenannt, 14.32 $(Y,Er)_2O_3$. LEVY.

Schizolith. — Aus — Kangerdluarsuk, mit 1.03% Y_2O_3. CHRISTENSEN. — Naujakasik, D. 3.084, 2.40. CHRISTENSEN bei WINTHER.

Sipylith. — Aus Little Friar Mountain, D.[17.5] 4.892, mit 27.94% $(Y,Er)_2O_3$, wovon etwa 1% Y_2O_3. BROWN bei MALLETT.

Steenstrupin. — Aus — Julianehaab, D. 3.19, mit 2.19 und 1.68% Y_2O_3. BLOMSTRAND bei MOBERG. — Tutop Agdlerkofia. D. 3.51, 0.36. CHRISTENSEN bei BÖGGILD.

Synchysit. — Aus Narsarsuk, D. 3.90, mit 1.23% Y_2O_3, FLINK; 1.18. MAUZELIUS.

Tengerit. — Aus Llano Co., Texas, mit 40.8% Ytteritoxyden. HILLEBRAND bei HIDDEN.

Thalenit. — Aus — Åskagen (Värmland), D. 4.41, mit 61.84% $(Y,Er)_2O_3$. MAUZELIUS bei SJÖGREN. — Österly, Kirchspiel Stora Skedvi, Dalekarlien, D. 4.227, 63.35; D. 4.11 bis 4.16, 63.91; D. 3.945 (verwittert) 58.58. C. BENEDICKS (*Bull. Geol. Inst. Ups.* 4, (1898) 1; *Geol. Fören.* **20**, (1899) 308; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 614).

Thorianit. — Sc-Gehalt s. beim V. des Sc.

Thortveitit. — S. bei Sc_2O_3, 2 SiO_2.

Titangranat. — Aus Stokö, D. 3.85, mit 0.38% Y_2O_3. G. V. PETERSSON bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) Spezieller Teil, 171). — S. a. BERGEMANN unter Yttergranat.

Titanit. — Vgl. a. im Abschnitt a) [S. 350]. — Aus Nuolanniemi (erinnert an Eukolit-Titanit), D. 3.591 (hoch), mit ziemlich viel Yttrium. EBERHARD bei L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* **32**, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* **1911** II, 36). — Beim Rancho Arogante, Sierra de Ejutla im Staate Oaxaca (Mexiko), D. 3.51, mit Spuren Y_2O_3. RÖHRIG bei H. LENK (*Beiträge zur Geol. u. Palaeont. der Republik Mexiko, Leipzig* **1898**, II, 57; *N. Jahrb. Miner.* **1899** I, 73). — Im übrigen s. unter Alshedit, Eukolit-Titanit, Grothit und Yttrotitanit.

Tritomit. — Aus — Barkevik, D. 4.015, mit 2.58% Y_2O_3. ENGSTRÖM. — Brevig, D. 4.178, 2.97. ENGSTRÖM. — Låven, D. 4.24, 0.46, BERLIN; D. 3.908 [?], 4.64, FORBES; D. 4.26, 0.42. MÖLLER.

Tschewkinit. — Aus — Bedford County, Virginia, mit 1.82 (1.64)% $(Y,Er)_2O_3$. EAKINS. — Kanjamalai Hill, 3.00. HERMANN. — Miask, 3.45. HERMANN.

Turnerit. — Aus — Moss, D. 4.89, mit 2.04% $(Y,Er)_2O_3$; D. 4.64, 1.83. BLOMSTRAND. — Virginia, 1.10. DUNNINGTON.

Tyrit. — Aus — Arendal, D. 5.30 bis 5.56, mit 29.72 und 27.83% $(Y,Er)_2O_3$, FORBES u. DAHL; D. 5.124, 31.9. POTYKA. — Helle bei Arendal, D. 4.767 bzw. 4.858, geglüht, 19.65 bzw. 23.45 Y_2O_3 u. 12.30 bzw. 14.68 Er_2O_3. RAMMELSBERG.

Uranotantal. — Ein Samarskit. — Aus Miask, D. 5.6, mit 8.36, 9.15 u. 11.04% Y_2O_3, VON PERETZ bei H. ROSE (*Pogg.* **71**, (1847) 157); D. 5.64, 13.29 (einschließlich ThO_2). HERMANN (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 178).

Uranothorit. — Aus — Hitterö, D. 4.80, mit 1.58% $(Y,Er)_2O_3$. LINDSTRÖM. — Landbö, D. 4.303 bis 4.322, mit wenig oder keinem, unrein mit 1% $(Y,Er)_2O_3$. HIDDEN.

Uranpecherz. — Aus — Ånneröd bei Moss, D. 8.73, mit 2.42% $(Y,Er)_2O_3$ BLOMSTRAND. Arendal, D. 7.49, 10.22. LINDSTRÖM. — Canada, D. 9.055, 2.57 (At.-Gew. 111.2). HILLEBRAND (II). — Carolina (Nord-), D. 9.086, 0.20. HILLEBRAND (I). (Süd-), 6.16 (At.-Gew. 113.6). HILLEBRAND (II). — Elvestad, D. 9.145, 1.10. HILLEBRAND (I). — Glastonbury, D. 9.587, 0.20. HILLEBRAND (I). — Sachsen, D. 6.89, 3.37. HILLEBRAND (II).

Vietinghofit. — Vom Baikalsee, mit 6.57% Y_2O_3. DAMOUR.

Wasit. — Aus Schweden, schwarzbraun mit 3.77% Y_2O_3+2.22 Er_2O_3, rot mit 3.52 +1.93. ENGSTRÖM.

Wiikit. — Aus Impilaks, D. 4.85, mit 7.64% $(Y,Er)_2O_3$. CROOKES.

Wiserin. — Ist Xenotin. — Vom St. Gotthard (Fibia), D. 4.857, mit 62.49% Y_2O_3. WARTHA (*Pogg.* **128**, (1866) 166).

Xenotim. — Weiteres unter $(Y,Er)PO_4$. — S. a. Castelnaudit, Hussakit, Wiserin. — Aus — Amerika, D. 4.557, mit 64.97% $(Y,Er)_2O_3$. — Arendal (Narestö), D. 4.492, 30.23 Y_2O_3 +24.34 Er_2O_3. C. W. BLOMSTRAND (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 185; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 102). — Aröscheren, D. 4.62, 62.63 $(Y,Er)_2O_3$. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 68). — Bandeira de Mello, 45.93 (45.80) Y_2O_3, 13.68 (13.65) Er_2O_3 u. 0.42 (0.42) Gd_2O_3. J. REITINGER (*Anal. Unterss. über die natürl. Phosphate der Ceriterden u. Yttererden, Dissert., München (Techn. Hochsch.)* **1902**, 31); E. H. KRAUS und J. REITINGER (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 268). — Blue Ridge, South Mountains, Ver. Staaten Amerika, D. 4.577, 64.97 $(Y, Er, Gd)_2O_3$ (wovon 66.76% Y_2O_3, 25 Er_2O_3, 8 Gd_2O_3). G. P. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, (1907) 425; *N. Jahrb. Miner.* **1909** II, 370). — Brindletown, Burke Co., North Carolina, $D.^{24.2}$, 4.68, 56.81 $(Y,Er)_2O_3$; $D.^{24.4}$, 4.46, 55.43. L. G. EAKINS bei W. E. HIDDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **46**, (1893) 254). — Cheyenne Mountain, El Paso Co., Colorado, D. 5.11, 67.78. S. L. PENFIELD (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **45**, (1893) 398). — Clarksville (Georgia), 55.77. E. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **18**, (1854) 377). — Hitterö, (Flekkefjord) 60.25, ZSCHAU (*N. Jahrb. Miner.* **1855**, 513); 54.88, SCHIÖTZ (*Vidensk. Selsk. Forh.* **1875**; *N. Jahrb. Miner.* **1876**, 306); D. 4.477 bis 4.522, 58.00. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem. Leipzig* **1895**, *2. Aufl., Ergänz.* II, 138). — Hvalö, D. 4.49, mit 38.91 Y_2O_3 + 17.47 Er_2O_3. BLOMSTRAND. — Idaho (wahrscheinlich), D. 4.685, einschließlich Ce_2O_3 58.60 Y_2O_3; D. 4.615, 57.86;

D. 4.545, 59.70. G. P. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **42**, (1904) 9; *N. Jahrb. Miner.* **1907** II, 375; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 68). — Lindesnäs, D. 4.5577, 62.58. BERZELIUS (*Pogg.* **3**, (1824) 203). — San Miguel de Piracicaba (Brasilien), D. etwa 4.4, 62.62. FLORENCE bei E. HUSSAK (*C.-B. Miner.* **1909**, 268). — São João da Chapoda, Dattar, Diamantina, Minas Geraes, D. 4.60, mit 64.10, 63.75 u. 62.60 $(Y, Er)_2O_3$. H. GORCEIX (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1024).

Ytterbit. — Ein Gadolinit. — Aus — Colorado, D. 4.59, mit 27.71% $(Y,Er)_2O_3$. EAKINS (*Chem. N.* **53**, (1886) 282). — Ytterby, D. 4.22, 38.00, GADOLIN (*Crell. Ann.* **1796** I, 313); D. 4.23, 59.75. KLAPROTH (*Crell. Ann.* **1801** I, 307).

Yttergranat. — Aus — Iwangorod, D. 4.525, mit 5.26% Y_2O_3 u. 0.52 Er_2O_3. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1903) 1; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 182). — Schreiberhau (Kochelwiesen), D. 4.19, 2.64 $(Y,Er)_2O_3$. WEBSKY (*Z. d. Geol. Ges.* **20**, (1868) 257). — Stokö, D. 3.88 bis 3.90, 6.66. BERGEMANN (*Ber. Niederrhein. Ges.* **12**, (1854) 1). — S. a. PETERSSON unter Titangranat.

Ytteroilmenit. — Ein Samarskit. — Aus Ilmensee, D. 5.39, mit 18.30% $(Y,Er)_2O_3$ (einschließlich ThO_2); D. 5.6, 21.03. R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 121; **95**, (1865) 114).

Ytterspath. — S. Xenotim.

Yttrialith. — Aus Llano County, mit 46.50% $(Y,Er)_2O_3$, HIDDEN und MACKINTOSH; 43.45. HILLEBRAND.

Yttriumapatit. — Aus Nasarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Bezirk Julianehaab, Süd-Grönland, D. 3.24, mit 3.36% Y_2O_3. MAUZELIUS bei FLINK.

Yttrocalcit. — Aus — Finbo, D.[20] 3.19, mit 42.95% YFl_3. KUPFER bei FEDOROW. — W. Cheyenne Cañon, D. 4.316, 47.58 $(Y,Ce)_2O_3$. GENTH.

Yttrocerit. — Aus — Colorado, mit 29.36% $(Y,Er)_2O_3$. TSCHERNIK. — Finbo, 9.1 bis 8.1, BERZELIUS; 14.9 bis 16.1 (davon 30% Er_2O_3). RAMMELSBERG. — Massachusetts, 15.5. JACKSON.

Yttrocrasit. — Aus Bournet Co., mit 25.67% $(Y,Er)_2O_3$. HIDDEN u. WARREN.

Yttrofluorit. — Näheres unter Er, Y, Ca, Fl. — Aus Nord-Norwegen, D. 3.54 bis 3.56, mit 17.35% $(Y,Er)_2O_3$. TH. VOGT (*C.-B. Miner.* **1911**, 373).

Yttrogranat. — S. Yttergranat.

Yttrogummit. — Endprodukt der Verwitterung des Cleveits. [Y-Gehalt nicht angegeben.] A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **4**, (1878) Nr. 1, 28; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 202).

Yttrotantalit. — Braunen s. unter Fergusonit. — Näheres unter Er, Y, Ta, Nb. — Aus — Berg in Råde, D. 5.92, mit 12.48% Y_2O_3 u. 3.58 Er_2O_3. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegm., Kristiania* **1906**, 154). — Gamle Kårarfvet, 30.43 $(Y,Er)_2O_3$, CHYDENIUS bei NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **111**, (1860) 280); 30.54. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 578). — Hattevik, Dillingo, Norwegen, D. 5.85, 12.52 Y_2O_3 u. 3.54 Er_2O_3. BLOMSTRAND. — Miask, Ural, D. 5.398, 19.74 $(Y,Er)_2O_3$. HERMANN. — Ratnapura-Distrikt (Ceylon), 17.85. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1913**, 721; *C.-B.* **1913** II, 1612). — Ytterby, D. 5.39, 19.15, BERZELIUS (*Afhandl.* **4**, (1815) 815); 28.40 und 23.74, BERZELIUS; D. 5.67, 21.25, PERETZ bei ROSE (*Pogg.* **72**, (1847) 158); D. 5.4 bis 5.9, 19.56, NORDENSKIÖLD; D. 5.458, 18.64, CHANDLER (*Pogg.* 95, (1865) 115); 20.22, PERETZ bei R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 115); 25.52, POTYKA bei HERMANN; 17.23, 32.71, 38.26, 38.04, 38.01 RAMMELSBERG; 11.23 Y_2O_3 u. 7.16 Er_2O_3, RAMMELSBERG (*Pogg.* **150**, (1873) 202); D. 5.65, 14.79 $(Y,Er)_2O_3$, G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, (1907) 265; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 265). — Zno-Terek-Mündung (Kaukasus), D. 5.657, 36.52 $(Y,Er)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Annuaire Géol. Minér. Russie* **5**, (1902) 221; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625).

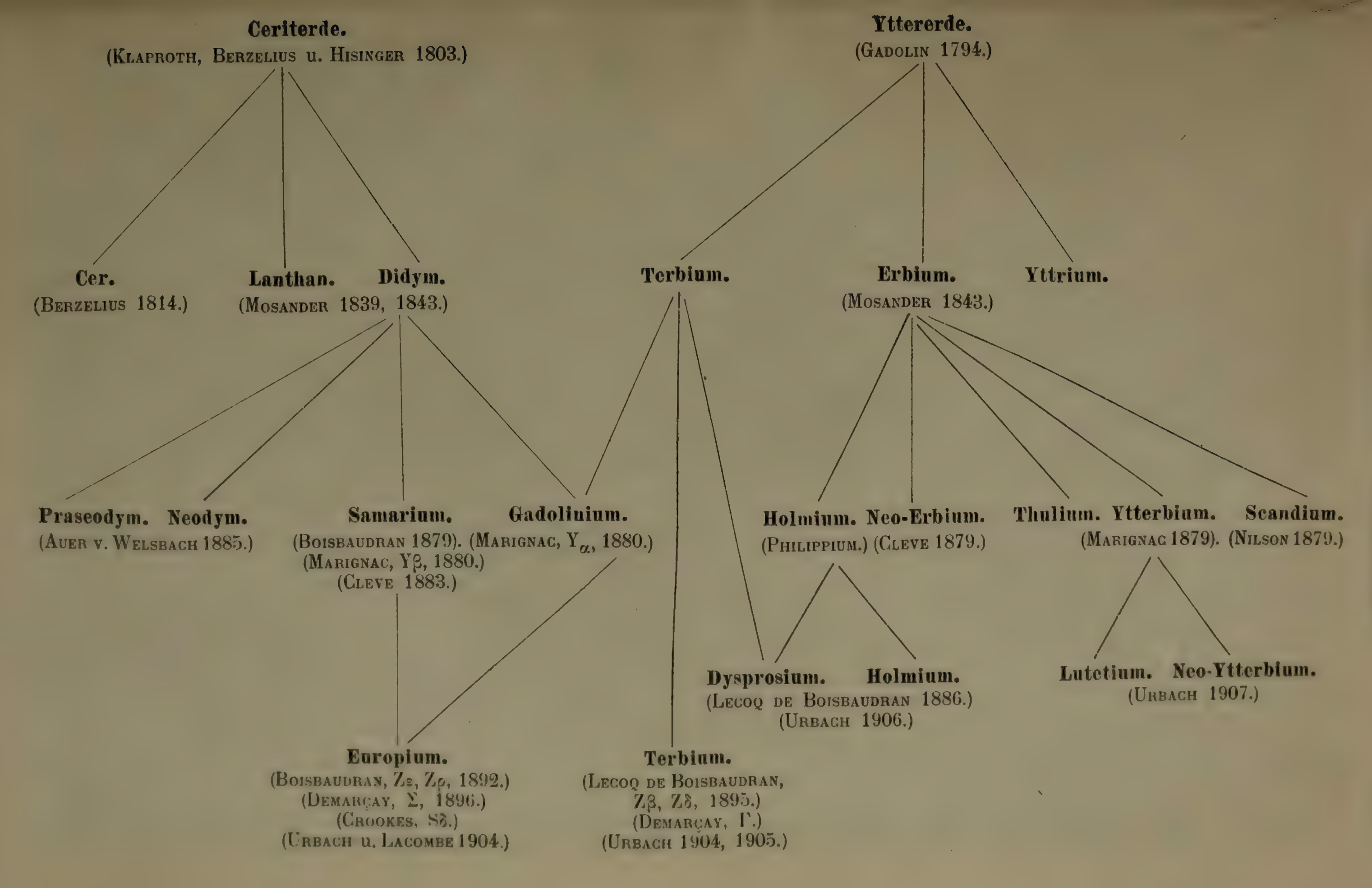
Yttrotitanit. — S. a. im Abschnitt a) [S. 349] und unter Keilhauit.

Zirkelit. — Näheres unter Th u. Zr, Nachträge. — Aus — Jacupiranga, S. Paõlo, D.[17] 4.741, mit 0,21% Y_2O_3 (?). G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **11**, (1897) 52,180; *N. Jahrb. Miner.* **1898** II, 196; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 187). — Walaweduwa und Sabaragamuwa, Ceylon, D. 5.2, 0.92; D. 5.0 bis 5.1, 1.08; D. 4.72, 0.40. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* **16**, (1913) 309; *N. Jahrb. Miner.* **1914** II, 189).

Zirkon. — Aus der Oberlausitz, D. 3.98, mit 3.47% $(Y,Er)_2O_3$. WOITSCHACH (*Verh. Naturf. Ver. Görlitz* **17**, 141; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 87).

D. *Geschichtliches.*

Einzelheiten in den besonderen Kapiteln. — Eine Art Stammbaum der Entdeckungsgeschichte der seltenen Erdmetalle gibt HOLMBERG (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 95) folgendermaßen:


Ceriterde.
(Klaproth, Berzelius u. Hisinger 1803.)
Yttererde.
(Gadolin 1794.)
Cer.
(Berzelius 1814.)
Lanthan. Didym.
(Mosander 1839, 1843.)
Terbium.
Erbium.
(Mosander 1843.)
Yttrium.
Praseodym. Neodym.
(Auer v. Welsbach 1885.)
Samarium. Gadolinium.
(Boisbaudran 1879). (Marignac, Yα, 1880.)
(Marignac, Yβ, 1880.)
(Cleve 1883.)
Holmium. Neo-Erbium.
(Philippium.) (Cleve 1879.)
Thulium. Ytterbium. Scandium.
(Marignac 1879). (Nilson 1879.)
Dysprosium. Holmium.
(Lecoq de Boisbaudran 1886.)
(Urbach 1906.)
Lutetium. Neo-Ytterbium.
(Urbach 1907.)
Europium.
(Boisbaudran, Zε, Zρ, 1892.)
(Demarçay, Σ, 1896.)
(Crookes, Sδ.)
(Urbach u. Lacombe 1904.)
Terbium.
(Lecoq de Boisbaudran,
Zβ, Zδ, 1895.)
(Demarçay, Γ.)
(Urbach 1904, 1905.)

Schon CRONSTEDT (1751) und BERGMAN (1784) erkannten im sog. *Schwerstein* (rötlichen oder falschen *Tungstein*, dem jetzigen *Cerit*) von Bastnäs die Ggw. einer unbekannten Erde, die von KLAPROTH und von BERZELIUS u. HISINGER 1803 gleichzeitig isoliert und von ersterem als *Ochroiterde* bezeichnet wurde. BERZELIUS u. HISINGER gaben dem Metall dieses Oxyds nach dem 1801 entdeckten Planeten Ceres den Namen *Cerium*, während KLAPROTH (1807) als etymologisch richtiger *Cererium* vorschlug. VAUQUELIN (1804) machte weitere Verss. mit dem Cerit. 1815 wies BERZELIUS seltene Erden im Orthit nach. Schon vorher untersuchte GADOLIN 1794 den von ARRHENIUS im Steinbruch von Ytterby bei Stockholm aufgefundenen *Ytterbit* (den jetzigen *Gadolinit* nach dem Vorschlage von KLAPROTH (1800)), auf den zuerst GEIJER (1788) aufmerksam gemacht hatte, und entdeckte in ihm [vgl. EKEBERG (1797), KLAPROTH (1800), DELAMÉTHERIE und HAUG (1801)] die neue *Yttererde*, der EKEBERG (1797) bei erneuter Analyse des Minerals den Namen gab, die KLAPPROTH (1800) und VAUQUELIN (1801) ebenfalls untersuchten, und in der [auch im Yttrotantalit vorhanden] später EKEBERG (1802) einen Gehalt an Be_2O_3, BERZELIUS (1814 u. 1815) einen solchen an Ceritoxyden fanden. Die Erde *Thorine*, die GAHN, BERZELIUS, WALLMAN u. EGGERTZ (1817) in Mineralien aus Falun gef. haben wollten, stellte sich später als ein Phosphat der Ytteriterden heraus. In der Ceriterde, die BERZELIUS 1815 auch in der rohen Yttererde fand, vermutete MOSANDER schon 1826 ein anderes Oxyd. Später (1839 und 1842) spaltete er tatsächlich aus ihr zwei neue Metalle, das *Lanthan* und das *Didym* ab. Auch reines Ce_2O_3 stellte er 1842 [vgl. *Briefwechsel zwischen* BERZELIUS *und* WÖHLER, herausgegeben von O. WALLACH, II, 295, 306; *Z. anorg. Chem.* **37,** (1903) 385)] dar. Zwischen Ce und Di glaubte WOLF ein neues das erstere verunreinigendes Element annehmen zu müssen. In der unreinen Yttererde [*Gadoliniterde*, Gemenge von *Ytteritoxyden*, unter welchem Namen im folgenden die Verbb. dieser Gruppe, im Gegensatze zu den *Ceritoxyden*, zusammengefaßt werden] vermutete SCHEERER bereits 1842 auf Grund ihres Verhaltens beim Glühen noch ein Gemenge. Dieses besteht nach MOSANDER's 1843 ausgeführter Unters. aus drei Erden, die aus den gemischten Lsgg. durch NH_3 nacheinander gefällt werden, nämlich der zuerst niederfallenden gelben *Erbinerde*, der hierauf folgenden *Terbinerde*, die rosafarbene Salze gab [nach dem Vorgange von BERLIN (1862) später Erbinerde genannt, während die Erbinerde von Mosander den Namen Terbinerde erhielt], und der zuletzt sich abscheidenden farblosen *Yttererde* mit farblosen Salzen. H. ROSE machte 1843 darauf aufmerksam, daß in der „Yttererde" außer dieser wenigstens noch sechs verunreinigende Oxyde sich fänden, und daß die vermutete Flüchtigkeit des Yttriumchlorids nicht diesem, sondern dem $BeCl_3$ zukäme. Die Chemie des Ce, La und Di wurde u. a. durch die Arbeiten von MARIGNAC (1848 bis 1859), BUNSEN und seinen Schülern (1853 und 1858), CZUDNOWICZ (1860, 1861), HOLZMANN (1858 bis 1862), RAMMELSBERG (1838 bis 1861) und HERMANN (1843 bis 1864) gefördert. Andererseits bestätigte BERLIN 1860 die Existenz der Erbinerde und der Yttererde, nicht die der Terbinerde, die er als ein Gemenge der ersteren beiden Erden ansah. POPP (1864) bestritt die Existenz von Tb und Er. DELAFONTAINE sah 1864 die Terbinerde als einheitlichen Stoff an. Dagegen gelangten zu demselben Schlusse wie BERLIN im Jahre 1866 BAHR u. BUNSEN bei einer Unters., die das von BAHR 1862 entdeckte Absorptionsspektrum der Erbinerde [GLADSTONE hatte schon 1856 und 1857 das der Didymsalze studiert] berücksichtigte, endlich CLEVE u. HÖGLUND (1873), die mit großen Mengen Gadoliniterden arbeiteten. Auch BUNSEN's Unters. der Funkenspektren der Gadoliniterden (aus dem Jahre 1875) gab keine Andeutungen für das V. einer dritten eigentümlichen Erde im Gadolinit. Dagegen hielt DELAFONTAINE die Richtigkeit von MOSANDER's Angaben aufrecht. Seine Ansicht wurde durch seine und MARIGNAC's Unterss. (1878) weiter begründet. Auch L. SMITH sprach sich 1878, CLEVE 1879 für das Vorhandensein des Tb aus. Nach DELAFONTAINE enthält der Samarskit von Nordkarolina, nach MARIGNAC der Gadolinit, abgesehen vom Di_2O_3, sicher drei verschiedene Oxyde und vielleicht noch eine vierte Erde, nämlich 1. Yttererde; 2. eine rosenrote Erde, identisch mit MOSANDER's Terbinerde, nach BAHR u. BUNSEN als Erbinerde zu bezeichnen; 3. eine dunkelgelbe Erde, MOSANDER's Erbinerde, die Terbinerde von DELAFONTAINE und MARIGNAC. Diese Erde zeige kein Absorptionsspektrum. Sie sei, da ihr Kaliumdoppelsulfat wl.

in k. wss. K_2SO_4 sei, von BAHR u. BUNSEN mit den Ceriterden abgeschieden worden, im Samarskit reichlicher als im Gadolinit vorhanden. Den Angaben von DELAFONTAINE und MARIGNAC [Näheres unter Tb] stehen die von CLEVE u. HÖGLUND gegenüber, die bei Verarbeitung von 4 kg Gadolinit von Ytterby und außerdem von 1 kg Oxalaten der Gadoliniterden in den Ndd., die „Terbinerde" hätten enthalten müssen, nur ein Gemenge von Didymoxyd, Yttererde und der Erbinerde von BAHR u. BUNSEN fanden, überhaupt keine Anzeichen für die Anwesenheit einer dritten Gadoliniterde erhielten.

Während man bis 1870 die Elemente der seltenen Erden in ihren stabilen Oxyden als zweiwertig ansah, zeigte MENDELEJEFF (1871 und 1873), daß sie als dreiwertig zu gelten hätten. Die Einwände DELAFONTAINE's (1874) dagegen hielten nicht stand, als HILLEBRAND u. NORTON (1875) die schon 1867 von WÖHLER metallisch abgeschiedenen Elemente Ce, La und Di rein erhalten hatten, sodaß ihre spez. Wärmen bestimmt werden konnten, und nachdem CLEVE mit seinen Schülern (1873 u. 1874) und NILSON (1875 und 1876) gezeigt hatten, wie verwandt ihre Verbb. mit denen anderer unzweifelhaft dreiwertiger Elemente sind. Eine weitere Stütze für die Dreiwertigkeit brachte BODMAN (1898 u. 1906) durch die Feststellung der Isodimorphie zwischen den Nitraten und Sulfaten des La, Di, Y und dem m-Nitrobenzolsulfonat des Y einerseits mit den entsprechenden Salzen des Bi^{III} andererseits. [Näheres s. später bei der Wertigkeit.] — Als NILSON (1879) in der alten Erbinerde das von MARIGNAC (1878) entdeckte *Ytterbium* aufsuchen wollte, fand er im Gadolinit und Euxenit ein neues Element, das *Scandium*, das in seinen Eigenschaften dem von MENDELEJEFF 1871 vorausgesagten *Ekabor* entsprach. Aus dem nach Abscheidung des Yb und Sc bleibenden Rest der Erbinerde schied CLEVE 1879 das eigentliche Erbium, *Neo-Erbium*, das *Holmium* und das *Thulium* ab. Von ihnen war das Ho bereits ein Jahr zuvor von SORET als *Erde X* spektralanalytisch nachgewiesen worden. Das Thulium untersuchte THALÉN 1880 spektroskopisch. — Aus dem von MOSANDER [s. oben] erhaltenen Didym, dessen Einheitlichkeit schon MARIGNAC 1853 und CLEVE 1878 bezweifelt hatten, schied DELAFONTAINE 1878 das *Decipium* ab. Drei Jahre später erkannte er in ihm ein Gemisch von einem neuen Elemente mit *Samarium*, das LECOQ DE BOISBAUDRAN 1879 zum ersten Male als Element beschrieb, und das CLEVE 1883 in seinen Verbb. zuerst eingehend untersuchte. Es ist nach DEMARÇAY (1893), der zuerst (1886) in ihm wenigstens zwei Elemente (Sm und „S_1") angenommen hatte, und nach BETTENDORFF (1891) einheitlich, nach SORET (1880) dasselbe wie das von MARIGNAC 1880 aus dem Samarskit abgeschiedene $Y\beta$. Die Natur des gleichzeitig erhaltenen Y_α ist nicht sicher aufgeklärt. [S. a. unten bei Mosandrium.] DELAFONTAINE (1880) ist geneigt, in ihm ein Gemenge von Tb und Decipium, später (1886) Gd anzunehmen. Nach CROOKES (1887) besteht es aus Y und Sm, nach LECOQ DE BOISBAUDRAN (1889) zum überwiegenden Teil aus Gd (im übrigen aus Di, Sm, Z_α und Z_β [über diese s. weiter unten]). Unter den 100 neuen Linien, die BRAUNER (1881) im Funkenspektrum des Cerits fand, gehören nach ihm manche vielleicht dem Y_α und Y_β an. Auch nach der Abscheidung des Sm hielt BRAUNER (1882) das Di noch nicht für einheitlich. Durch die Anwendung der von ihm zuerst systematisch durchgebildeten fraktionierten Kristallisation gelang dann AUER VON WELSBACH 1885 die Scheidung des Di in *Praseodym* und *Neodym*. Die Nichteinheitlichkeit des Lanthans wird von ihm vermutet. Von den Begleitern des „Terbiums" wies LECOQ DE BOISBAUDRAN 1886 im Holmium das *Dysprosium* nach, das nach CROOKES (1886) nicht einheitlich ist. Auch K. HOFMANN u. G. KRÜSS (1893) konnten das Ho in zwei bis drei Elemente zerlegen. 1880 hatte MARIGNAC im Samarskit ein Element $Y\alpha$ gef., das er später (1886) *Gadolinium* nannte. Dieses konnte LECOQ DE BOISBAUDRAN 1889 ziemlich rein erhalten. Es wurde dann namentlich von BETTENDORFF in den Jahren 1890 bis 1892 und von BENEDICKS 1899 weiter untersucht. CROOKES glaubte (1886) in ihm drei verschiedene Elemente annehmen zu müssen. Bei seiner Trennung von Sm fand DEMARÇAY 1896 das Element Σ, das er zunächst (1900), ebensowenig wie BENEDICKS (1899), isolieren konnte, während ihm dies 1901 [vgl. weiter unten *Europium*] gelang. Wie die Zerlegung des Ho gelang HOFMANN u. KRÜSS die Aufspaltung des Tb [auch HOFMANN (1893)], in dem LECOQ DE BOISBAUDRAN (1895) ein

neues Element Z$_\zeta$ annehmen zu müssen glaubte. Ähnlich ist nach Krüss (1891 und 1893) Er kein einheitlicher Stoff, worin Urbain (1901), Böhm (1900), Postius (1902), Muthmann u. Weiss (1903) und L. Hermann (1906) mit ihm übereinstimmen. Nach Rowland (1894) besteht es aus drei Metallen. *Neo-Erbium* untersuchten K. A. Hofmann u. Burger 1908 weiter. Muthmann u. Böhm vermuteten 1900 in der Yttererde ein Element mit dem At.-Gew. zwischen dem des Y und des Er. Eberhard (1906) hält Tb für nicht weiter zerlegbar.

Seitdem die Darst. der *Ceritmetalle* dank den Bedürfnissen der Gasglühlicht-Industrie nicht mehr auf die kostbaren Rohmaterialien Cerit und Thorit beschränkt ist, sondern ihr im Monazit eine reicher fließende Quelle zu Gebote steht, sind auch die wissenschaftlichen Arbeiten über die Ceritmetalle zu einem gewissen Abschlusse gelangt. Ce kann nach den Arbeiten von Brauner (1885 und 1903), von Wyrouboff u. Verneuil (1896, 1898 u. 1899), sowie von Drossbach (1903) genügend rein erhalten werden. Auch die Scheidung von La, Pr, Nd ist nach den Methoden von Demarçay (1900), von Drossbach (1902) und von Urbain u. Lacombe (1903 und 1904) gesichert. Mit Muthmann haben Hofer, Weiss und Beck (1902 und 1904) sich durch die Anwendung der Schmelzfluß-Elektrolyse auf die Darst. der Ceritmetalle in größerem Maßstabe verdient gemacht und ihre Eigenschaften eingehend studiert. Die Einheitlichkeit der vier Elemente *Ce, La, Pr, Nd* ist trotz mehrfacher Einwände [für Ce von Brauner (1881 und 1895); Schützenberger (1895); Boudouard (1897); Schützenberger u. Boudouard (1897) [s. dagegen Wyrouboff u. Verneuil (1897); Drossbach (1900)]; für Pr und Nd von Crookes (1886); Dennis u. Chamot (1897); für Pr von Becquerel (1887); Bettendorff (1890); Schottländer (1892); Stützel, sowie Muthmann u. Stützel (1899); Böhm, sowie Muthmann u. Böhm (1900) [s. dagegen Schéele (1900); Auer von Welsbach (1903)]] wohl nicht mehr zu bezweifeln. Ce wird nach Hirsch (1911), der auch Legierungen untersuchte, am besten durch Elektrolyse des $CeCl_3$ erhalten. Mit dem Nd haben sich neuerdings Baxter mit seinen Schülern (Chapin 1911, Woodward 1911), Joye u. Garnier (1912), Joye (1913), sowie James, Hoben u. Robinson (1912) [auch Sa] beschäftigt. Pr-Verbb. untersuchte kürzlich Joye (1913). *Scandium* haben Crookes (1908 und 1910), sowie R. J. Meyer 1908 bis 1914 mit seinen Schülern und Wirth 1914 weiter untersucht. Auch Sterba-Böhm lieferte 1914 einen Beitrag. Um die Reindarst. des *Yttriums* haben sich R. J. Meyer u. Wuorinen bzw. Weinheber 1913 weiter bemüht. Aus dem *Samarium* von Cleve (1883), das Bettendorff noch 1891 und Demarçay 1893 als einheitlich ansprechen zu müssen glaubten, hat Demarçay 1901 [vgl. a. 1887] das [von Baur u. Marc (1901) angezweifelte] *Europium* abgeschieden, das identisch ist mit der schon 1896 von ihm erhaltenen Erde Σ sowie den Erden Z_ε und Z_ς von Lecoq de Boisbaudran (1892 und 1893) und S_δ von Crookes [vgl. a. Urbain (1909)]. Die Reindarst. von Eu, ebenso die von Sm und *Gadolinium* haben, nachdem die Scheideverff. von Demarçay (1896 und 1900) und von Urbain (1898 und 1900) vorangegangen waren, besonders Urbain u. Lacombe (1903 und 1904) gelehrt. Sie verwandten die methodische Kristallisation in Ggw. großer Mengen $Bi(NO_3)_3$. Die Meth. hat Urbain 1909 mit Erfolg auch zur Trennung des Tb vom Dysprosium benutzt. Über Verbb. des Eu haben Urbain u. Bourion 1911 sowie James u. Robinson [auch Nd] 1913 gearbeitet. Reines *Terbium* und *Dysprosium* hat Urbain schon 1905 und 1906 dargestellt. Beiträge zur Kenntnis des Dy brachte Ohl 1910. [S. a. Jantsch u. Ohl 1911.] Während sich Matignon (1906) und Bourion (1910) eingehend mit den Chloriden befaßten, und Wyouboff 1907 sowie Wigdorow 1910 [Jantsch u. Wigdorow 1911] und Jantsch 1912 über Doppelnitrate, Kolb (1908 und 1913) über Verbb. der Nitrate mit NH_3 und organischen Basen, L. Wöhler u. Grünzweig (1913) sowie Katz u. James (1914) neuerdings über die Sulfate arbeiteten, haben eine Reihe von organischen Verbb. der seltenen Erdmetalle Holmberg 1906, Nieszytka 1904 (Erdmann u. Nieszytka 1908), Wirth 1907 (Erdmann u. Wirth 1908), Kilian 1908 (Rimbach u. Kilian 1909) [auch Fluoride] beschrieben. [Vgl. a. Stoddart u. Hill (1911).] Dennis u. Bennett haben 1912 durch Anwendung der Pikrate Pr und Nd von Er und Ho ziemlich gut trennen und Er und Ho konzentrieren können. Bromwasser versuchte Browning 1914 zur Trennung des La vom Nd und Pr. Mit den Dimethylphosphaten haben sich Morgan u. James 1914, mit den Oxykarbonsäure-Salzen Jantsch u. Grünkraut 1913, mit den Bromnitrobenzolsulfonaten Katz u. James 1913 näher beschäftigt. Beiträge zur Kenntnis der Rkk. in nichtwss. Lösungsmitteln brachte Barnebey 1912. Die Scheideverff. für Holmium hat Langlet 1907 untersucht. Zur Trennung der Y-Gruppe haben James (1908,

1911 u. 1912) [vgl. JAMES u. LANGELIER (1909)] die Bromate, HOLDEN u. JAMES 1914 die Chromate und Phosphate, LENHER 1908 u. BENNER 1909 die Succinate, STODDART 1909 die Stearate (und Selenate), HILL 1910 ebenfalls die Stearate nutzbar gemacht. URBAIN konnte 1907 das Ytterbium MARIGNAC's [s. oben] in *Neo-Ytterbium* und in *Lutetium* zerlegen, dem nach ihm (1908) das *Cassiopeium* [auch von URBAIN, BOURION u. MAILLARD (1909) isoliert] und das *Aldebaranium* von AUER VON WELSBACH (1907 und 1908) entsprechen. Zwischen Ad und Cp vermutet AUER VON WELSBACH (1913) noch ein unbekanntes Element. Ähnlich erscheint es URBAIN (1909) wahrscheinlich, daß Neo-Ytterbium noch ein Gemisch zweier Elemente ist, und neben Sc und Lutetium finde sich (1911) in den Gadoliniterden *Keltium*. Das von CLEVE 1879 entdeckte *Thulium* hat C. JAMES (1910 u. 1911) untersucht und nicht weiter zerlegen können. Dagegen meint AUER VON WELSBACH (1911) in ihm mindestens drei Elemente annehmen zu müssen, während es MARC (1902) als ein Gemisch von Y und Yb, das durch wechselnde Mengen Ho und Tb verunreinigt ist, betrachtet wissen will. Nach demselben ist *Decipium* wohl ein Gemenge von Gd und Y, dessen Oxyde durch Pr_2O_3 gefärbt sind. Hydride und Nitride untersuchten in neuester Zeit DAFERT u. MIKLAUZ (1913), Carbide MOISSAN und DAMIENS (1913), Legierungen KELLERMANN (1910), HIRSCH (1911), SANDLER (1912) und VOGEL (1913), komplexe Molybdate BARBIERI (1914). — Außer den Absorptions- und Funkenspektren sind nach LECOQ DE BOISBAUDRAN (1884) die umgekehrten letzteren und nach CROOKES (1883) die Phosphoreszenzspektren sehr empfindlich, welche die wasserfreien Sulfate unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen geben. Die praktische Verwertbarkeit der letzteren Erscheinung ist aber nach den Unterss. von BAUER u. MARC (1901) und von URBAIN mit seinen Mitarbeitern (1909 und früher) zu bezweifeln. Mit den Absorptionsspektren beschäftigten sich vor kurzem (1912) BALL, sowie JONES u. GUY. Beiträge zur Spektrochemie lieferten auch K. A. HOFMANN u. HÖSCHELE (1914) und JOYE (1913) [Reflexionsspektra]. — Die von der INTERNATIONALEN ATOMGEW.-KOMMISSION angenommenen Zahlen für die At.-Geww. beruhen größtenteils auf Vorschlägen von URBAIN (1909).

Junonium wollte TH. THOMSON (1810) im Allanit als neues Element entdeckt haben. Dies erwies sich als ein Irrtum. Vgl. *Gilb.* **29**, (1818) 99; SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 408). Ein anderes Junonium und ein *Vestium* sprach GILBERT (1818) als neu an. *Ostranium* glaubte BREITHAUPT 1825 als Bestandteil der Ostranit genannten Abart des Malakons annehmen zu müssen. *Norium* wollte SVANBERG 1845 in der Yttererde des Eudialyts entdeckt haben. Dies wies BERLIN 1853 und nach ihm MARIGNAC (1860) sowie HERMANN (1866) als Irrtum nach. *Wasium* meinte BAHR 1862 im Wasit, einem Zers.-Prod. des Orthits, sowie in diesem und im Gadolinit als neues Element gef. zu haben. DELAFONTAINE (1863) sah in ihm Ce, NICKLÈS (1863) mit etwas Di und Tb verunreinigtes Y, ähnlich POPP (1864), während BAHR selbst 1864 das Wasium als Th erkannte [vgl. a. STEVENS (1901)]. ZrO_2 wird nach NYLANDER (1864) von einem Oxyd begleitet, das ein l. Kaliumdoppelsulfat liefert. Spektroskopisch wollte CHURCH 1869 als solchen Begleiter *Nigrium* erkannt haben. Auch LOEW u. ENDEMANN berichteten in demselben Jahre über eine neue Erde in den Zirkonen. Wenigstens ein neues Element, *Jargonium*, glaubte SORBY in ihnen annehmen zu müssen, worin ihm FORBES beitrat. Aber schon ein Jahr später (1870) widerrief SORBY selbst seine Angaben. Zu demselben Ergebnis führten die Unterss. von KNOP 1871. Im Samarskit fand 1877 J. L. SMITH das *Mosandrium*, das auch GERLAND (1878) annahm. Ersterer brachte 1878 weitere Beweise für sein Vorhandensein, während es DELAFONTAINE (1878; auch 1880) bezweifelte und das angeblich neue Element für ein wahrscheinliches Gemisch von Tb, Y, Er, Di und Philippium, MARIGNAC (1878) für Tb ansprach. CROOKES (1886) sieht in ihm hauptsächlich Y und verwirft die Annahme von MARIGNAC [s. oben], daß es dessen Y_α sei. LECOQ DE BOISBAUDRAN (1886) fand in einem unreinen Präparate von SMITH Di, Sm, Gd und Tb. Im Samarskit fand DELAFONTAINE 1878 das *Philippium*, das auch SORET 1879 als Element (Erde x) zuließ, und von dem DELAFONTAINE 1880 einige Salze darstellte. Daß nicht Ho vorlag, bewies SORET 1880. Nach ROSCOE (1882) hat man es aber nur mit einem Gemenge von Y und Tb zu tun. Auch URBAIN (1897 und 1898) bestreitet, wie vorher (1883) CROOKES, die Einheitlichkeit, während DELAFONTAINE (1897) sie weiter vertritt. Das *Norwegium* von DAHLL (1879), das sich nach PROCHAZKA (1880) jedenfalls auch im amerikanischen Blei findet, ist nach BLOMSTRAND Bi. Außer dem Mosandrium [s. oben] sollen sich nach J. L. SMITH (1879) im Samarskit die als *Columbium* und *Rogerium* bezeichneten neuen Elemente finden. Im Euxenit fand DELAFONTAINE 1880 eine Erde, deren Salze kein Absorptionsspektrum gaben, und deren Metall vom At.-Gew. 90 kein Gemenge von Tb und Y zu sein schien. Die Annahme von PHIPSON (1881), daß Handelszink *Actinium* enthalte, hat sich nicht bestätigt. LECOQ DE BOISBAUDRAN fand 1885 im Fluorenzspektrum die jedenfalls nicht mit Y_2O_3 identischen Erden Z_α und Z_β, 1886 in der Terbinerde einen Stoff Z_γ mit eigenem Funkenspektrum, der vielleicht Z_α ist, wäh-

rend Z_β wohl dasselbe wie Tb ist (1890). Z_γ und Z_α sind nach URBAIN (1906 und 1909) Dy. Das Absorptionsspektrum der Chloride aus Zirkon gibt nach LINNEMANN (1885) eine Absorptionslinie, die weder dem U noch dem Er angehört. Nach ihm (1886) enthält der Orthit *Austrium*, das nach LECOQ DE BOISBAUDRAN (1886) jedenfalls Ga ist. Als neues Element im Monazit kündigte CHROUSTSCHOFF 1887 (vgl. a. 1897) *Russium* an. *Masrium* nennen RICHMOND u. OFF (1892) ein dem Be und Ca ähnelndes Element. Das Y soll nach ROWLAND (1894) von *Dämonium* und noch drei anderen Metallen begleitet sein. In den Terbinerden vermutete LECOQ DE BOISBAUDRAN 1895 das neue Element Z_δ, von dem auch DEMARÇAY 1900 bei seinen Spektral-Unterss. Strahlen fand, und das URBAIN 1904 aus der Gd-Dy-Gruppe isolierte. Später (1909) erkannte URBAIN es, ebenso wie Z_β, als Tb. DROSSBACH kündigte 1896 ein zur Y-Gruppe gehöriges Metall mit dem At.-Gew. 100 im Monazit an; ähnlich SCHÜTZENBERGER u. BOUDOUARD 1896 und 1897. Ein solches Element gibt es nach URBAIN (1900) nicht. Monazit soll nach BARRIÈRE (1896) *Lucium* enthalten [vgl. CHROUSTSCHOFF (1897)]. Es ist nach CROOKES (1896) unreines Y, nach SHAPLEIGH (1897) ein Gemisch der Oxyde der Y-Gruppe. *Victorium* (früher *Monium*) meinte CROOKES (1899) als neues Element in den mittleren Fraktionen der rohen Yttererde gef. zu haben. BAUR u. MARC sprachen sich 1901 dagegen aus. Nach URBAIN (1905) liegt wohl ein Gd enthaltendes Gemisch vor. DEBIERNE (1899) wollte in ThO_2 aus Pechblende das neue Element *Actinium* erkannt haben. Es ist nach HOFMANN u. ZERBAN (1903) vielleicht nichts weiter als Th. Als *neue Elemente* in der Terbinerde fand DEMARÇAY (1900) Γ, Δ, Ω und Φ. Γ ist nach URBAIN (1909) Tb, Δ entspricht jedenfalls dem Z_γ von LECOQ DE BOISBAUDRAN, während es URBAIN (1906) für Dy ansieht. Aus dem Th lassen sich nach BASKERVILLE (1901 und 1904) die radioaktiven Elemente *Carolinium* und *Berzelium* abscheiden. PRANDTL bzw. HOFMANN u. PRANDTL fanden 1901 Anzeichen dafür, daß der Euxenit in der sog. *Euxenerde* ein zwischen Nb und Ta und ein zwischen Zr und Th stehendes Element enthalte. Die bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erhaltenen Phosphorenzspektren lieferten CROOKES (1905) Anzeichen für die Ggw. von *Jonium* und *Incognitum* neben dem schon früher [s. oben] angezeigten Victorium. Der Schluß ist aber nach MARC (1906) gewagt. Nach URBAIN (1909) liegt Tb vor.

E. *Verarbeitung der Mineralien auf Verbindungen.*

a) *Aufschließen.* α) *Aufschlußmittel.* — Allgemein anwendbar sind h. konz. Schwefelsäure und schm. Alkalibisulfate. H_2SO_4 ist im besondern brauchbar für die Phosphate (Monazit u. a.) und für Cerit. Dem $KHSO_4$ ist das $NaHSO_4$ vorzuziehen, da man bei der Auslaugung infolge der leichteren Löslichkeit der Na-Doppelsulfate weniger Schwierigkeiten hat. — Man mengt das sehr feine Mineralpulver mit der fünf- bis sechsfachen Menge von entwässertem $NaHSO_4$, das kurz vorher noch einmal umgeschm. ist, erhitzt langsam im bedeckten Tiegel, schließlich bis zur Rotglut, erhält einige Zeit im Flusse, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt, und gibt nach dem Erkalten einige Tropfen konz. H_2SO_4 zu. Beim Ausgange von Niobiten und Tantaliten bleibt beim Ausziehen mit W. Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zurück. R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der selt. Erden u. der Erdsäuren, Stuttgart* **1912**, 231, 304). — Auch Kaliumpyrosulfat [wohl K_2SO_4 und H_2SO_4] ist benutzt worden. — Fluorwasserstoffsäure ist zum Aufschluß der Titanate, Niobate und Tantalate geeignet. Sie zers. leicht und vollständig in die l. Metallsäuren und die unl. Erdmetall-Verbb. J. L. SMITH (*Chem. N.* 48, (1883) 14). Columbite und Tantalite zers. sich schwer, wenn sie nicht äußerst fein zerrieben sind. Auch $KHFl_2$ ist brauchbar. — Chlorwasserstoffsäure wird mit Vorteil bei den Silikaten verwendet. Bei Cerit ist sie weniger bequem als H_2SO_4. — Königswasser ist zuweilen benutzt worden. Für Cerit nicht bequem. — Leitet man Schwefelmonochlorid über feinst gepulverten Aeschynit, Euxenit, Fergusonit oder Samarskit (im Porzellanschiff im Verbrennungsrohr) und erhitzt anfangs sehr gelinde, gegen Ende der Rk. auf 500°, so verflüchtigen sich $TiCl_4$, WCl_3, $NbCl_5$, $NbOCl_3$ und $TaCl_5$, während die Chloride der seltenen Erdmetalle und der anderen basischen Bestandteile zurückbleiben. Nach beendetem Aufschluß kann

trocknes HCl durch das Rohr geleitet, mit freier Flamme der Rest der flüchtigen Bestandteile übergetrieben und im HCl-Strom erkalten gelassen werden. W. B. HICKS (*The use of sulphur monochloride in the decomposition and analysis of Rare Earth Minerals, Thesis, Univ. Pennsylvania, Philadelphia* **1911**, 3; *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1492). [Vgl. a. Methode 6. und 7. auf S. 237.] — Alkalihydroxyde und Karbonate, Borax und Gemenge der beiden letzteren sind ebenfalls zum Aufschluß benutzt worden. — Phosphate sind auch in Carbide übergeführt worden.

β) *Methoden für einzelne Mineralien.* — [Die Mineralien alphabetisch, die Aufschlußmittel in derselben Anordnung wie unter α).]

Aeschynit. — Ein Titanatniobat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Ce, Nb, Th, Ti und auf S. 196. — Man feuchtet das äußerst feine Pulver mit W. an, erwärmt mit konz. H_2SO_4, zunächst gelinde zur Entwässerung, dann etwas stärker zum Verjagen des größten Teils der überschüssigen Säure, pulvert die fest gewordene M. fein, erhitzt unter Rotglut, bis die SO_3-Entw. praktisch aufgehört hat, trägt nach dem Erkalten unter ständigem Rühren in kleinen Anteilen in Eiswasser ein, dekantiert nach 24stündigem Absetzen und behandelt den unl. Rückstand, der außer unangegriffenem Mineral TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5 usw. enthält, so oft ähnlich, bis er völlig weiß geworden ist. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 207). — Man schm. mit $NaHSO_4$. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 89). Für größere Mengen zu langwierig. URBAIN. — Schmelzen mit $KHFl_2$ wird von GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **37**, (1864) 355) und von M. E. PENNINGTON (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 45) empfohlen, von W. B. GILES (*Chem. N.* **99**, (1909) 25) verworfen. [Näheres unter Methode 6. auf S. 200.] — S_2Cl_2 zers. leicht. Die Zers. beginnt bei 130° und ist unter 230° größtenteils vollendet. Sie war bei etwa 1 g annähernd quantitativ, bei 25 g (200 Maschen-Sieb) bis zu 85% durchführbar. HICKS (*Thesis*, 8).

Cerit. — Ein Silikat. Zus. s. beim V. der Cergruppe und unter Di, Ce, La, Si. — Das Mineral wird vorher geglüht, W. HISINGER u. BERZELIUS (*Afhandl. Fys.* **1**, (1803) 58; *Gehl.* **2**, (1804) 303, 397), wodurch es sehr mürbe wird und an Löslichkeit in H_2SO_4 zunimmt. MARX (*Schw.* **52**, (1828) 481). Dieses ist notwendig, wenn man nicht später, vor der Fällung durch Oxalsäure, oxydieren will. Sonst tritt Verunreinigung mit FeC_2O_4 ein. A. BRAUELL (*Beiträge zur Kenntnis des Cerium, Dissert., Jena (Bonn)* **1875**, 7). Die glühenden Stücke zerspringen beim Löschen im W. und lassen sich dann leicht bis Erbsengröße zerstoßen. G. KÖLLE (*Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**, 2). Der geglühte und mit W. abgeschreckte rohe Cerit wird so weit zerstoßen, daß die größten Körner Hanfkorngröße haben. Feines Pulvern oder gar Schlämmen erschwert die Arbeit sehr. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, 512; *J. B.* **1884**, 392). — Mit kleinen Mengen H_2SO_4 erhält man eine steinharte Masse. BERINGER (*Ann.* **42**, (1842) 134). Man verrührt das geglühte und gepulverte Mineral in einem hessischen Tiegel, der nur zu $^1/_3$ gefüllt werden darf, mit einem großen Überschuß an konz. H_2SO_4 zum Brei, schließt, nachdem die freiwillig eintretende Erhitzung vorüber ist, durch längeres Erhitzen bis zur anfangenden Glühhitze [MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, (1849) 209)] auf und befreit von der überschüssigen Säure [hält, wenn es auf Verlust an Ceritmetallen nicht ankommt, $^1/_4$ Stunde auf beginnender Rotglut, H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 70); setzt das Glühen bis zur völligen Oxydation des Fe und Zers. des $Fe_2(SO_4)_3$ fort, BRAUELL], trägt die erkaltete und gepulverte M. in kleinen Anteilen unter Umrühren in viel Eiswasser unter Vermeidung jedes Erhitzens ein, wobei Fe als Fe_2O_3 [und als basisches Ferrisulfat, sowie Ca als Calciumcerosulfat, BEHRENS] zurückbleibt,

sammelt den Rückstand und entzieht ihm durch mehrmaliges Wiederholen derselben Behandlung mit H_2SO_4 den Rest der Ceritmetalle. JEGEL (*Ann.* **105**, (1858) 43); M. HOLZMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 321); L. TH. LANGE (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 130); H. BÜHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 215); W. MUTHMANN u. H. ROELIG (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 451). Man behandelt das angefeuchtete feine Pulver mit $^2/_3$ seines Gew. an H_2SO_4, verjagt den Überschuß, pulvert, trägt in kleinen Mengen unter Rühren in Eiswasser ein, dekantiert, fällt die Lsg. mit Oxalsäure und wiederholt mit dem Ungel. das Verf., bis keine merklichen Mengen Sulfat mehr in das W. gehen. URBAIN (*a. a. O.*, 209). Man zerreibt und schlämmt das Mineral wiederholt, trocknet, rührt 500 g des feinen Pulvers mit 200 bis 220 g H_2SO_4 zu einem steifen Brei an, setzt unter weiterem Rühren mit einem Spatel noch 50 g H_2SO_4 zu, rührt die immer steifer werdende, sich aufblähende und erhitzende M. weiter, bis die dunkelbraune Farbe licht geworden ist und trägt das trockene Pulver nach dem Erkalten in kleinen Anteilen in 6 bis 8 l W. von 0° bis 2° ein. A. ARCHE (*Monatsh.* **4**, (1883) 921). Man rührt 500 g mit 500 g W. an, setzt unter starkem Rühren 375 g konz. H_2SO_4 zu, dampft unter ständigem Rühren ab, bis SO_3-Dämpfe erscheinen, und trägt langsam in W., das durch Eis auf 0° gehalten wird, ein. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 828). Über Entw. von H beim Eintragen der aufgeschlossenen M. in W. s. LANGE; SONNENSCHEIN (*Ber.* **3**, (1870) 631). H_2SO_4 löst außer Ce auch andere seltene Erdmetalle, die durch HCl nicht aufgeschlossen werden. AUER VON WELSBACH; KÖLLE (*Dissert.*, 3). — Beim Aufschluß mit HCl hält das SiO_2 viel Ceritmetalle zurück. TH. KJERULF (*Ann.* **87**, (1858) 12). Zuerst angewendet von KLAPROTH (*Gehl.* **2**, (1803) 303); später von R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 184), AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, (1884) 512), MUTHMANN u. ROELIG, L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 31). Vgl. a. C. R. BÖHM (*Die Darst. der selt. Erden, Leipzig* **1905**, II, 74, und *ds. Handb., 5. Aufl.*, II, 234). Man behandelt die hanfkorngroßen Stücke des geglühten und abgeschreckten Cerits mit roher HCl [2 T. auf 3 T. Cerit, KÖLLE (*Dissert.*, 3)] in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne, zieht mit angesäuertem h. W. aus, behandelt den noch feuchten Rückstand noch einige Male mit HCl in gleicher Weise, läßt absetzen und filtriert. AUER VON WELSBACH. Werden erbsengroße Körner Cerit verwendet, so müssen sie um die Hälfte zerkleinert und nochmals mit HCl behandelt werden. Die letzten Reste Ce lassen sich nur durch H_2SO_4 entfernen. KÖLLE. — Königswasser zers. vollständig nur, wenn der sehr fein gepulverte Cerit wiederholt damit behandelt wird, BERINGER; verhält sich wie HCl, KJERULF; schließt auch das feinst geschlämmte Mineral schwierig auf. BRAUELL. Zuerst angewendet von HISINGER u. BERZELIUS; auch von BERZELIUS, LAUGIER (*Ann. Chim.* **89**, (1814) 306; *Schw.* **19**, (1817) 54). [Vgl. *ds. Handb., 5. Aufl.*, II, 234.] — Ein Gemisch mit der doppelten Menge K_2CO_3 ist nicht in Fluß zu bringen. KLAPROTH. SiO_2 wird frei von seltenen Erdmetallen, wenn man dem Na_2CO_3 etwas KNO_3 zusetzt. KJERULF. Man glüht ein inniges Gemisch von feinst geschlämmtem Cerit mit der doppelten Menge $(K,Na)_2CO_3$ in einem hessischen Tiegel heftig, bis die anfangs fl. gewordene M. sich nicht mehr ändert und völlig porös geworden ist, und wäscht die rot gewordene M. so lange mit W. aus, wie sich rotes Lackmuspapier noch bläut. BRAUELL.

Columbit. — Ein Niobattantalat. Über die Zus. s. S. 195, 331 und beim V. der Ce- und Y-Gruppe. — S. über den Aufschluß mit $KHSO_4$: Methode 3. auf S. 197; $NaHSO_4$: Methode 4. auf S. 199. — Zum Aufschluß mit HFl erwärmt man das feine Pulver mit der fünffachen Menge Säure auf 60° bis 90° und wiederholt dies, wenn nötig, mit dem Rückstande. Etwaige Flocken bestehen aus SnO_2. J. L. SMITH (*Chem. N.* **48**, (1883) 15). — $KHFl_2$: Methode 6. auf S. 200. — KOH: Methode 2. auf S. 197. — K_2CO_3: Methode 8. auf S. 200. — Borax: Methode 7. auf S. 200.

Dysanalyt. — Calcium(ferro)titanat (Perowskit). Zus. s. a. beim V. der Ce- und Y-Gruppe. — Man erhitzt kleinere Mengen (0.5 g) mit konz. H_2SO_4 (15 ccm) [vgl. a. F. W. Mar (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **40**, (1890) 403)], bis Stoßen beginnt, verd. mit W. (600 ccm), läßt 24 Stunden stehen und fügt H_2O_2 hinzu. Bei größeren Mengen schm. man Kaliumpyrosulfat in einem Platintiegel, gibt Dysanalyt zu, bedeckt mit $K_2S_2O_7$, erhitzt, bis die Schmelze hellgelb und blasenfrei ist, und löst sie in H_2SO_4 und H_2O_2. E. Hugel (*Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl, Dissert., Freiburg* **1912**, 32, 30). — Benutzung von Kaliumpersulfat [?]. Hugel (34). — HFl ist verwendbar. Hugel (32). — Auch Schmelzen mit Na_2CO_3 und Borax schließt bequem auf. Hugel (22).

Euxenit. — Ein Titanatniobat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Er, Y, Nb, U, Ti. — Schm. $KHSO_4$, Scheerer (*Pogg.* **50**, (1840) 149), (vierfache Menge) schließt selbst größere Mengen (400 g) ohne Schwierigkeit auf. L. F. Nilson (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 6). Man schm. mit der fünffachen Menge $NaHSO_4$. U. Mueller (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 11); R. J. Meyer u. U. Mueller (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 3). S. a. Verf. 16. auf S. 205. — Man schließt mit HFl auf. L. Smith (*Chem. N.* **48**, (1883) 13). — $KHFl_2$: s. Verf. 6. auf S. 200. — S_2Cl_2 ist zum Aufschließen auch größerer Mengen geeignet. Die Zers. beginnt bei 190° und schreitet mit steigender Temp. schnell fort. Sie wird, wohl wegen der 2.4% SiO_2 des Rückstandes, nicht vollständig (95.6 bis 96.7%). Hicks (9).

Fergusonit. — Ein Niobattantalat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe und unter Er, Y, Ta, Nb. — Man schm. mit der vierfachen Menge $KHSO_4$ und laugt die feinst zerstoßene Schmelze in großen Zylindern mit k. W. aus, bis NH_3 keinen Nd. mehr gibt. G. Krüss u. L. F. Nilson (*Ber.* **20**, (1887) 1676). — Man behandelt mit der dreifachen Menge HFl und zers. durch H_2SO_4. M. Delafontaine (*Chem. N.* **75**, (1897) 229). — S_2Cl_2 zers. das reine Mineral völlig. Man erhitzt 4 bis 5 Stdn. auf 350° und 1/2 Stde. auf 500°. Bei Ggw. von Cl muß die Temp. höher sein und ist die Zers., namentlich bei anfänglichem Überschuß, unvollständig. Hicks (*Thesis*, 5).

Gadolinit. — Ein Silikat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Er, Y, Di, Ce, La, Fe, Si, Be. — Man lockert das Mineral vor dem Aufschließen durch Glühen. Klaproth. Dadurch wird die Zers. verzögert. Th. Scheerer (*Pogg.* **56**, (1842) 480). — Man digeriert 1 T. mit 10 T. konz. H_2SO_4 und 6 T. W. unter öfterem Schütteln bei mäßiger Wärme, dampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit sehr wenig HCl enthaltendem W. aus, filtriert, dampft zur Trockne, glüht zur Zerstörung des $Fe_2(SO_4)_3$, kocht mit 24 T. W. aus, filtriert h. vom Fe_2O_3, dampft ab, glüht und kocht nochmals mit W. aus. Vauquelin (*Ann. Chim.* **36**, (1801) 143; *Scher. J.* **5**, (1801) 552; *Crell. Ann.* **1801**, I, 227). Das feine Pulver ist durch H_2SO_4 leicht zersetzlich. A. Bettendorff (*Ann.* **352**, (1907) 96). Man erhitzt mit verd. H_2SO_4 im geschlossenen Rohr. König bei Bahr u. Bunsen (*Ann.* **137**, (1866) 27). — Zers. mit wss. HFl. R. C. Benner (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 53). Man dampft mit HCl ab und nimmt den Rückstand [nach mehrstündigem Erhitzen auf 110°, Urbain (209)] mit HCl enthaltendem W. auf. Bahr u. Bunsen. Schon vorher: J. Gadolin (*Crell. Ann.* **1796** I, 315); A. G. Ekeberg (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1797**, 156; *Crell. Ann.* **1799** II, 64); H. Rose (*Pogg.* **59**, (1843) 103). Man schließt mit HCl, das Unl. mit $KHSO_4$ auf. G. Krüss (*Ann.* **265**, (1891) 1). — HNO_3 und Königswasser wirken langsamer. Gadolin. Man löst in Königswasser, dampft zur Trockne, nimmt mit HCl enthaltendem h. W. auf und filtriert. Berzelius (*Schw.* **16**, (1816) 250); Berlin (*Pogg.* **43**, (1838) 105); C. G. Mosander (*Förh. Skand. Naturf.* **1842**, 387; *Pogg.* **56**, (1842) 503; *Phil. Mag.* [3] **23**, (1843) 251; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 276). [S. a. *ds. Handb., 5. Aufl.*, II, 256.] Man zers. durch viel

HCl enthaltendes Königswasser. A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* [3] 5, (1888) 415). — Man schm. (für analytische Zwecke) mit 2 T. KOH. VAUQUELIN.

Hellandit. — Ein Silikat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Er, Y, Mn, Si, Al, Ca. — Man dampft mehrmals mit HCl ein. L. ANDERSEN AARS (*Über die anal. Best. von Be und den sog. seltenen Erden, Dissert., Freiburg* (Kristiania) **1905**, 30).

Hjelmit. — Ein Niobattantalat. Zus. s. auf S. 328 und beim V. der Ce- und Y-Gruppe. — Aufschluß mit Na_2CO_3: Verf. 10. auf S. 201.

Keilhauit. — Yttrotitanit. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe. — Man schm. mit der vierfachen Menge $KHSO_4$, G. KRÜSS u. P. KIESEWETTER (*Ber.* **21**, (1888) 2310); behandelt mit HFl. BENNER (54).

Monazit und *Monazitsand.* — Phosphat. Zus. s. S. 73, beim V. der Ce- und Y-Gruppe und unter Di, Ce, La, P. — Pulvern des Sandes ist nur bei sehr schwer aufschließbaren Arten (z. B. Carolina-Sanden) nötig. MEYER u. HAUSER (260). Längeres Pulvern im Achatmörser ist [für die Analyse] unerläßlich. CH. GLASER (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 789; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 614 [I]). [Vorbehandlung mit Na_2CO_3 s. weiter unten.] — Man kocht (die Phosphocerit genannte Art) mit mäßig starker H_2SO_4, bis eine breiige M. entstanden ist, zieht diese nach dem Erkalten mit W. aus und wiederholt das Kochen mit H_2SO_4 und Ausziehen so lange, bis nur noch eine geringe Menge SiO_2 zurückbleibt. WATTS (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 131). S. a. das Verf. 1. auf S. 82. Man erhitzt fein gepulverten Sand längere Zeit mit überschüssiger [der $1^1/_2$- bis 2-fachen Menge] konz. H_2SO_4 so hoch, daß reichlich weiße Dämpfe entweichen, und läßt nach dem Erkalten den Rückstand, der noch reichlich freie H_2SO_4 enthalten muß, mit k. W. einige Zeit unter zeitweiligem Umrühren stehen. In Lsg. gehen die Sulfate des La, Ce, Di, Th und Fe, P_2O_5 und TiO_2. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus SiO_2, schwer aufschließbaren Silikaten, Magneteisen und Eisentitanid. G. VON KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1897**, 722). S. a. Verf. 7. auf S. 83. Der Aufschluß erfolgt schneller, wenn man die H_2SO_4 vor dem Eintragen des Monazits erhitzt. WENGHÖFFER (*Ber. Pharm. Ges.* **1897**, 88). Geglüht, wie beim Cerit, darf nicht werden, weil sich sonst Phosphate rückbilden. BEHRENS. Man gibt zu 100 kg fein gepulverten Monazits in Anteilen von je 1 kg mehr als das doppelte ber. Gew. H_2SO_4, rührt um, erhitzt bis zum Rauchen der H_2SO_4, läßt abkühlen, löst in W., läßt klären und dekantiert. C. VON SCHÉELE (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 315.) Man raucht mehrere Male mit H_2SO_4 ab. Scheidet sich beim Eintragen in k. W. etwas basisches Sulfat ab, so wird es durch Kochen mit einigen Tropfen H_2SO_4 gel. ANDERSEN AARS (20). Erhitzen mit konz. H_2SO_4 dauert länger als Schmelzen mit $KHSO_4$. Man verdampft zur Trockne, fügt H_2SO_4 hinzu und trägt langsam in eiskaltes W. ein. GLASER (I). Man entfernt zunächst SiO_2 und P_2O_5 durch Schmelzen mit Na_2CO_3, zieht dann mit W. aus, raucht die noch feuchte M. (diese breiartige wird gleichmäßiger zers. als trockene) in einem besonderen Ofen [s. Original] mit $^2/_3$ des Gew. der Oxyde an H_2SO_4 unter Rühren ab, ohne auf Rotglut zu erhitzen, trägt nach und nach unter Rühren in das zehnfache Gew. W. ein, läßt einige Tage absetzen, dekantiert, behandelt das Ungel. noch mehrmals mit W., dann wieder mit H_2SO_4 und wie vor. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 202). Zur Prüfung auf Vollständigkeit des Aufschlusses verreibt man von der mit H_2SO_4 erhitzten M. eine kleine Menge auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen W. und fahndet mit der Lupe auf hellgelbe Monazitkörner (bei einiger Übung leicht von gelben bis roten Stückchen Turmalin, Zirkon usw. zu unterscheiden). MEYER u. HAUSER. Man schm. mit $KHSO_4$ und erwärmt die k. M. mit so viel H_2SO_4, daß sie nach dem Abkühlen aus dem Tiegel gegossen werden kann. Bei der Analyse wird nur der in H_2SO_4 unl. Rückstand so behandelt. GLASER (I). Vgl. a. C. GLASER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 217). — Man mengt gebeutelten Sand mit derselben Menge NaFl und der zwanzigfachen Kaliumpyrosulfat [wohl $KHSO_4$], erhitzt im bedeckten

Tiegel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen, nach beendeter Gas-Entw. noch 15 Min. über freier Flamme bis zum schwachen Glühen, laugt mit W. und etwas HCl auf dem Wasserbad aus, läßt absetzen, filtriert, kocht den Rückstand mit etwas konz. HCl, verd. und filtriert. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 309). Das Verf. ist nachteilig. V. BORELLI (*Annuario soc. chim. Mil.* **1908**, 112); O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 486). — Erhitzen mit HCl in einem verbleiten wagerechten Fe-Rohr mit aufschraubbarem Deckel unter langsamem Drehen, nachdem die Fe-Mineralien elektromagn. entfernt und die Körner auf 1 bis 1.5 mm zerkleinert sind. FR. FREISE (*Met. Erz* **11**, (1914) 591). — Man schm. mit der dreifachen Menge NaOH, R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 91) [s. a. Verf. 10. auf S. 84]; mit der drei- oder zweifachen Menge Na_2CO_3, KERSTEN (*Pogg.* **47**, (1839) 389), O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 10), [nach der Aufbereitung durch magnetische Felder und die spez. Geww.] M. BALTUCH u. G. WEISSENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **88**, (1914) 94) [vgl. a. Verf. 9. auf S. 84]; staubfeinen Sand mit $(K,Na)_2CO_3$. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 581). — Man führt die Verbb. in Carbide über. L. WEISS [s. Verf. 11. auf S. 84]; L. WEISS (*Über die Darst. der Metalle der Cergruppe, Dissert., München* [Technische Hochschule] **1902**, 39); W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 261).

Niobit. — S. vorher unter Columbit [S. 384].

Nivenit. — Ein Uraninit. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Er, Y, Th, Pb, U. — Wird durch einstündige Einw. von verd. H_2SO_4 bei Wasserbad-Temp. völlig zers. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **42**, (1891) 390; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 569).

Orthit. — Ein Silikat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Y, Di, Ce, La, Fe. — Aufschluß wie bei Cerit, meist mit HCl. Man erhitzt wiederholt (z. B. dreimal je 10 Stunden) mit konz. HCl, bis der Rückstand vom fein gepulverten Allanit grauweiß geworden ist, und man nach dem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 und Eintragen in Eiswasser mit Oxalsäure keinen Nd. mehr erhält. L. M. DENNIS u. W. H. MAGEE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 650).

Perowskit. — S. Dysanalyt [S. 385].

Samarskit. — Ein Niobattantalat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Er, Y, Di, Ce, La, Ta, Nb, Fe, U. — $KHSO_4$ ist zum Aufschließen geeignet, R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **38**, (1846) 119), H. ROSE (*Pogg.* **118**, (1863) 497), DELAFONTAINE (*Compt. rend.* **87**, (1878) 633); weniger als HFl, J. L. SMITH (13); (in zehnfacher Menge) mehr als das Schmelzen mit Kohle. [S. weiter unten.] L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1905**, [Memmingen **1906**], 31). — Man führt die seltenen Erdverbb. durch Aufschluß mit HFl in unl. Fluoride über, trennt von den l. Verbb. (des Nb, Ta usw.) und zers. die unl. Fluoride durch H_2SO_4. Man behandelt etwa 1500 g gepulverten Samarskit in Anteilen von je 100 g in einer Platinschale mit $^1/_4$ l käuflicher mit $^1/_4$ l W. verd. HFl, läßt nach dem die Zers. begleitenden Aufschäumen kochen, fügt allmählich 100 g des Minerals hinzu, entfernt überschüssige HFl durch Erhitzen möglichst weit, dekantiert die Lsg., die Nb und Ta [auch Fe und Mn, W und Sn, SMITH] enthält, vom grünlichen Nd., wäscht letzteren gut [wobei man gegen das Ende einige Tropfen HFl zum Waschwasser fügt, SMITH], trocknet, dampft ihn mit überschüssiger H_2SO_4 ein und löst die Sulfate in Wasser. H. E. ROSCOE (*Ber.* **15**, (1882) 1275). Man gibt zu 1 kg Samarskit, dessen Pulver durch ein Sieb von $^1/_2$ mm Maschenweite geht, in einer Bleischale 750 ccm W. und in Anteilen 1 kg rauchende HFl, rührt mit einem Bleistabe bis zur Beendigung der heftigen Rk., fügt noch 1 kg HFl hinzu, rührt um, erwärmt 2 bis 3 Stunden unter gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbade, bis keine schwarzen Teilchen mehr vorhanden sind, gießt die Fl. ab und führt den Rückstand in Sulfate über. J. L. SMITH (*Chem. N.* **48**, (1883) 30; **51**, (1885) 289). Die durch Aufschließen mit konz. HFl erhaltenen und gut durch Dekantieren gewaschenen Fluoride versetzt man mit konz. H_2SO_4, erwärmt nach der ersten reichlichen Entw. von HFl und erhitzt

schließlich bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen, läßt die pastige M. abkühlen, zieht mit W. aus und wäscht den unl. Rückstand (der Oxyde des Nb und Ta, unl. Sulfate und etwa unzers. Mineral enthält) mit W. durch Dekantieren. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 574). — HCl liefert unbefriedigende Ergebnisse. R. HERMANN. — S_2Cl_2 wirkt bei 130° sehr langsam, bei Erhöhung der Temp. auf 250° sehr viel schneller. HICKS 10). — Man bildet zunächst das Carbid und schließt dieses durch schm. KNO_3 auf. Schm. man 500 g Samarskit mit 150 g Kohlenpulver durch 100 Ampère und 35 Volt (ziemlich leicht), so strahlt die M. nach einiger Zeit ein helles weißes Licht aus (U?) und bildet einen weißvioletten Dampf und ein schwarzbraunes ziemlich stark radioaktives Sublimat. Dieses setzt sich hauptsächlich an der Anode an und enthält PbO, TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Y_2O_3 und etwas Er_2O_3. Man trägt das schwarze und spröde Carbid, das Glas ritzt, nach dem Pulvern in geschm. KNO_3 ein, wobei eine äußerst heftige Rk. auftritt, kocht die Schm. nach dem Erkalten mit W. und setzt HNO_3 zu. Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bleiben im Rückstande. Die klare Lsg. wird mit Oxalsäure gefällt. Das Verf. ist zu unhandlich und zeitraubend. L. HERMANN (30). Man schm. mit der fünffachen Menge K_2CO_3. R. HERMANN.

Sipylit. — Ein Niobattantalat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter Er, Y, Di, Ce, La, Nb. — Aufschluß durch Alkalibisulfate: $(NH_4)HSO_4$ schließt wie den Xenotim auf. K. TH. POSTIUS (*Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**, 9). Man schm. das feine Pulver mit stark überschüssigem $KHSO_4$ in tiefen Eisenschalen im Tiegelofen, zerkleinert nach dem Erkalten und rührt mit Eiswasser. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 414).

Tantalit. — Ein Niobattantalat. Zus. s. S. 194, 331 und beim V. der Ce- und Y-Gruppe. — Aufschluß wie bei Columbit. — KOH: s. a. Verf. 6. auf S. 207. — K_2CO_3 und Borax: Verf. 7. auf S. 207.

Thortveitit. — $Sc_2Si_2O_7$, auch mit Y. — Schm. mit NaOH. P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **174**, (1922) 1310).

Xenotim. — Ein Phosphat. Zus. s. beim V. der Ce- und Y-Gruppe, sowie unter $(Y,Er)PO_4$. — Man erhitzt im eisernen Topf $(NH_4)_2SO_4$ mit der zur B. von $(NH_4)HSO_4$ nötigen Menge H_2SO_4, trägt sehr fein gepulverten Xenotim in kleinen Anteilen ein, wobei die bräunlichgraue M. aufschäumt und allmählich grünlichgrau wird, hält noch 1 bis 2 Stunden unter öfterem Umrühren im Kochen, digeriert die erkaltete grünlichweiße M. mit HCl enthaltendem k. W., läßt (Nb_2O_5 und Ta_2O_5) absetzen, dekantiert und konz., wobei sich in Lsg. gegangenes $(Nb,Ta)_2O_5$ abscheidet. POSTIUS.

b) Allgemeiner Gang der Verarbeitung.

S. a. die Verarbeitung einzelner Rohstoffe im Abschnitt E, e) [S. 386] und die vollständigen Aufarbeitungsverff., besonders in den Abschnitten H. und J. — Nach dem Aufschließen entfernt man gewöhnlich die H_2S-Metalle, fällt nach dem Oxydieren des Fe, damit $Fe_2(C_2O_4)_3$ in Lsg. bleibt, die Oxalate, reinigt diese hauptsächlich von Zr und Th, wenn nötig auch von anderen Fremdelementen, trennt die Cerit- von den Ytterit-Elementen und dann in jeder der beiden Hauptgruppen, wobei meist zunächst Ce abgeschieden, dann einzelne Untergruppen gesondert und schließlich in diesen die Einzelelemente von einander getrennt und noch weiter gereinigt werden. Die Elemente der H_2S-Gruppe bleiben im Verlaufe der Reinigung von selbst zurück, AUER VON WELSBACH; sind, namentlich Bi, besser vorher abzuscheiden. G. KÖLLE (*Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**, 4). — Man behandelt (zur Darst. von Ce aus Monazitsand) die Rohoxalate mit HCl, um u. a. Fe und Ca zu entfernen, dann mit $(NH_4)_2C_2O_4$ zum Herauslösen von Zr, Th und Y und mit KOH zur Befreiung von hauptsächlich Al. Aus der Sulfat-Lsg. entfernt man durch K_2SO_4 die Elemente Y, Yb, Er und Sm und fällt durch KOH und Cl $Ce(OH)_4$, das durch HCl und Oxalsäure von Fe usw. gereinigt wird. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 517). Enthält das

Mineral [wie Aeschynit, s. S. 383] erheblichere Mengen Ti, Nb und Ta, so fällt man (die durch Aufschließen mit H_2SO_4 erhaltene Lsg.) zunächst mit NH_3, wäscht die Hydroxyde lange, löst in einem großen Überschusse konz. HNO_3, kocht unter Ersatz der HNO_3 mehrere Tage, um TiO_2, Nb_2O_5 und Ta_2O_5 zum größten Teil unl. zu machen, verdampft zur Trockne, nimmt mit W. auf und läßt mehrere Tage stehen, bis man von dem sehr feinen schmierigen Nd., der durch das Filter gehen oder es verstopfen würde, dekantieren kann. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 207). [Vgl. a. S. 198 ff.] Hat man mit HFl aufgeschlossen [s. S. 387 beim Samarskit], so sind Nb und Ta in Lsg. ROSCOE; J. L. SMITH. Man dampft die Lsg. ein, versetzt, ehe sie zur Trockne gekommen ist, mit überschüssiger H_2SO_4, verjagt deren Überschuß, kocht längere Zeit mit sehr verd. HCl und wäscht mit h. Wasser. SMITH. Man trägt die beim Aufschließen der Mineralien erhaltene Schmelze in viel W. ein [z. B. die von 20 kg Euxenit mit 100 kg $NaHSO_4$ in 1000 l. W., U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 11); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 3)] und hydrolysiert unter Einleiten von Dampf die Erdsäuren (des Nb, Ta und Ti).

c) Teilweises Reinigen von Fremdmetallen und Fällen des rohen Gemisches der Verbindungen der seltenen Erdmetalle.

[Am wichtigsten ist die Oxalsäuremethode. Zuweilen ist die Fällung mit NH_3 anzuwenden.] Die durch $(NH_4)_2C_2O_4$ erhaltenen Ndd. der seltenen Erdmetalle sind mit SiO_2 verunreinigt. Ein zweckmäßigeres Verf. beruht darauf, daß die sehr schön und mutterlaugenfrei kristallisierenden Erdsulfate swl. in k. verd. HNO_3-H_2SO_4, die Verunreinigungen (CaO, SiO_2, Pt-Metalle usw.) mehr oder weniger ll. sind. C. AUER VON WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] **122**, (1913), 959; *Monatsh.* **34**, (1913) 1713; *Z. anorg. Chem.* **86**, 1(194) 61). [S. a. J, c², ε).] Man vereinigt Verf. 3. mit 2. (für analytische Zwecke zur guten Scheidung von den alkal. Erdmetallen), indem man mit NH_3, das frisch über CaO destilliert ist, bei Ggw. von NH_4Cl fällt, in HCl löst, die überschüssige Säure abdampft, in $^1/_4$ bis $^1/_2$ n. H_2SO_4 oder HCl löst, so daß auf 1 g Erden etwa 60 ccm Fl. kommen, und nun mit Oxalsäure fällt. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 400 [I]).

1. Man geht von der Sulfat- oder Chlorid-Lsg. aus. Der Aufschluß mit H_2SO_4 oder Alkalibisulfaten wird mit k. W. verrührt. Fluoride werden durch H_2SO_4 zers. Hat man mit HCl aufgeschlossen, so wird zur Trockne verdampft, mit wenig konz. HCl erwärmt, mit W. behandelt und filtriert. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 980).

2. Man befreit die k. Lsg. der Sulfate, die aus Cerit nach S. 383 erhalten ist, durch H_2S von Mo, As, Bi, Pb, Cu, versetzt das Filtrat mit HCl, oxydiert Fe durch Cl, fällt aus der noch h. Lsg. die seltenen Erdmetalle durch Oxalsäure, wäscht, trocknet und glüht. JEGEL; HOLZMANN; LANGE; BÜHRIG. Enthalten die Oxalate noch viel Fe, so löst man nach dem Glühen in HNO_3 und fällt wieder durch Oxalsäure. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 209). Bei der Fällung der Oxalate aus sauren Lsgg. der Mineralien gehen wechselnde Mengen Ti, U und anderer Elemente in den Nd. T. O. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 563). Er enthält Ca, C. F. RAMMELSBERG (*Pogg.* **108**, (1859) 46), Ca und den größten Teil des Mn. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 70). U wird in der aus Samarskit [S. 387] erhaltenen Sulfat-Lsg. durch Kochen mit HNO_3 oxydiert. Dann fällt man mit $(NH_4)_2C_2O_4$. ROSCOE. Einleiten von H_2S in die h., dann abgekühlte, mit etwas Na_2SO_3 versetzte Lsg. fällt auch TiO_2. Das Verf. ist dem Abscheiden durch stundenlanges Kochen der Sulfat-Lsg. vorzuziehen. C. GLASER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 612 [I]; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 784 [II]). Man kocht die mit H_2S gesättigte Sulfat-Lsg. (aus Monazitsand) vor der Fällung mit Oxalsäure zur Abscheidung von TiO_2 und SnO_2 längere

Zeit. E. Benz (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 306). Die Fällung mit Oxalsäure findet am besten bei etwa 50° statt, C. Auer von Welsbach (*Monatsh.* **5**, (1884) 512); die der Lsgg. aus Monazitsand in der Kälte, da sonst merkliche Mengen von Phosphaten mit niedergerissen werden, die bei den nachfolgenden (analytischen) Trennungen lästig sind. Die Lsg. wird durch Aufnehmen des H_2SO_4-Aufschlusses, aus dem der größte Teil der Säure fortgeraucht ist, mit 4 bis 5%ig. HCl erhalten. O. Hauser u. F. Wirth (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 486 [II]). Man fällt mit Oxalsäure oder $(NH_4)_2C_2O_4$ in sd. Lsgg. W. Gibbs (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **37**, (1864) 352; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 397). Die Fl. soll höchstens 0.75 bis 0.15% freie Säure enthalten, der Überschuß an Oxalsäure in der ganzen Fl. etwa 3% betragen. Hauser u. Wirth (I). So werden auch die stärker negativen Ytteriterden vollkommen gefällt. Zr bleibt in Lsg. R. J. Meyer u. O. Hauser (*Die Analyse der selt. Erden u. der Erdsäuren*, Stuttgart **1912**, 235). Auch $(NH_4)_2C_2O_4$ ist zur Fällung einer Lsg., in der H_2SO_4 zum größten Teile neutralisiert ist, verwendbar. Vauquelin (*Ann. Chim.* **54**, (1805) 28); Thomson (*Trans. Edinb. Soc.* **6**, 384; *Ann. Phil.* **2**, (1813) 147; *Gilb.* **44**, (1813) 123); Watts (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1849) 131). Man neutralisiert [bei der Monazitanalyse] fast vollständig mit NH_3 bei der Fällung mit $(NH_4)_2C_2O_4$ in sd. Lsg., da sonst Spuren Th gel. bleiben. Sein Oxalat scheidet sich beim Abkühlen ab. [Vgl. a. C. Glaser (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 214).] $(NH_4)_2C_2O_4$ muß in großem Überschusse vorhanden sein, wenn sämtliches Zr in Lsg. gehalten werden soll. Glaser (I, 612; II, 784). Man stumpft den größten Teil der freien Säure durch NH_3 ab und trägt in die sd. Lsg. unter Rühren festes $(NH_4)_2C_2O_4$ ein. E. Benz (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 309). $(NH_4)_2C_2O_4$ ist bei Ggw. beträchtlicher Mengen Mineralsäure der Oxalsäure vorzuziehen. James. Es darf in die neutrale Lsg. nicht gegeben werden, da es dann [wie die Alkalioxalate; vgl. Scheerer (*Pogg.* **56**, (1842) 496; *J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 76)] leicht mit in den Nd. geht. G. P. Baxter u. R. C. Griffin (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1684); G. P. Baxter u. H. W. Dauth (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 563). In neutraler Lsg. werden (mit La) kleine Mengen Fe und Al durch $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällt, nicht in schwach salpetersaurer. Die Lsgg. müssen kochen, damit der Nd. kristallinisch wird. B. Müller (*Unterss. über die quant. Best. einiger seltener Erden, Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1905**, 19). Bei Ggw. größerer Mengen Uranylsalze wird auch in der Kälte ein Teil der Erdoxalate in Lsg. gehalten. Die Abscheidung wird durch reichlichen Überschuß an $(NH_4)_2C_2O_4$ vollständig. O. Hauser (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 677). [S. a. unter 8.] Die klare Nitrat-Lsg. (aus Monazit, die durch das Cl-Verf. [s. bei der Trennung der Ceritmetalle, Abschnitt H, b)] von Ce befreit ist) wird durch ein Gebläse oder eine Turbine heftig bewegt, ehe und während man langsam Oxalsäure-Lsg. einfließen läßt. Ebenso wird der Nd. je eine Stunde mit W. gewaschen. L. M. Dennis u. E. M. Chamot (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 202). [Weiterbehandlung durch K_2SO_4-Fällung s. im Abschnitt G. (S. 415).] Man läßt die w. HCl-Lösung des Cerits (nachdem sie nach der Behandlung mit H_2S von diesem befreit und von SiO_2-Krusten, die sich bei längerem Stehen bilden, abgehebert ist) in dünnem Strahl unter ständigem Rühren in 50° bis 60° w. verd. Oxalsäure-Lsg. (1 T. kalt gesättigte Lsg. und 5 T. W.) einfließen, wäscht mit HCl enthaltendem W., trocknet im Trockenschrank, zerstört die Oxalsäure durch vorsichtiges Glühen in flachen Porzellanschalen und erhitzt weiter unter gelegentlichem Rühren im Muffelofen bis zur völligen Weißglut, wodurch man ein sehr feines Pulver erhält. Kölle. Man fällt die durch Kochen von gepulvertem Thorit mit HCl erhaltene Lsg. unmittelbar mit Oxalsäure und wäscht aus dem Nd. Fe, Ca und Mg aus. H. Moissan u. Étard (*Compt. rend.* **122**, (1896) 576; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1273). Zwei bis drei Fällungen aus h. saurer Lsg. mit Oxalsäure oder $(NH_4)_2C_2O_4$ genügen kaum zur Entfernung der letzten Spuren Eisen. G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 680).

3. Man fällt die seltenen Erdmetalle bei Ggw. von NH_4Cl, um Mg in Lsg. zu halten, zweimal durch NH_3 in der Wärme, wäscht mit NH_3 enthaltenden W., B. Müller (20); wäscht durch Dekantieren, trennt auf leinenen Spitzbeuteln von der Fl. und wäscht nochmals mit h. Wasser. Krüss u. Nilson (*Ber.* **20**, (1887) 1676). In diesem Falle

ist Fe vorher zu entfernen. W. HISINGER u. J. BERZELIUS (*Gehl.* **2**, (1804) 404). Man fällt die durch Cl oxydierte Lsg. durch Kochen mit $NaC_2H_3O_2$, BERINGER (*Ann.* **42**, (1842) 134); mit Ammoniumbenzoat, BERZELIUS (*Gilb.* **59**, (1818) 247); oder -succinat. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **54**, (1805) 28). Tropft man Ammoniumsuccinat zur neutralen Chlorid-Lsg., so fallen auch Ceritmetalle. Der weiße käsige Nd. löst sich aber, wenn noch nicht zu viel Succinat zugegeben ist, beim Umrühren wieder, während ein blaßroter von Ferrisuccinat bleibt. KLAPROTH (*Gehl.* **2**, (1803) 308); HISINGER u. BERZELIUS (403). Man löst den nach Entfernung des Fe erhaltenen NH_3-Nd., in HCl, dampft in einer Retorte ab, glüht, solange sich noch Cl entwickelt, löst in W. und fällt durch KOH. BERZELIUS. Man kocht die neutralisierte HCl-Lsg. mit CuO und entfernt Cu durch H_2S. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* **58**, (1835) 202). — 4. Man digeriert den NH_3-Nd. zur Entfernung des Fe mit überschüssiger Oxalsäure, LAUGIER (*Ann. Chim.* **89**, (1814) 306; *Schw.* **19**, (1817) 54); löst ihn in HNO_3, neutralisiert mit KOH, fällt durch $K_2C_4H_4O_6$ und zers. die Tartrate durch Glühen. HISINGER u. BERZELIUS. — 5. Man fällt durch KSH zunächst Fe, dann die seltenen Erdmetalle. VAUQUELIN. Man fällt (zur Trennung von Alkalimetallen und Mg) mit Ammoniumsulfid. N. ENGSTRÖM (*Undersökning af några miner., Dissert., Uppsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 191). — 6. Man fällt Fe in der Kälte durch $BaCO_3$, entfernt aus dem Filtrate Ba durch H_2SO_4 und fällt das Filtrat mit K_2CO_3. DEMARÇAY (*Ann.* **11**, (1834) 245). Vgl. a. SCHMIDT (*Ann.* **83**, (1852) 329); KJERULF (*Ann.* **87**, (1853) 13). — 7. Man fällt die durch Ammoniumsuccinat [vgl. unter 3.] von Fe befreite Lsg. durch Alkalicarbonat, M. H. KLAPROTH bei KLAPROTH-WOLFF (*Chem. Wörterb., Berlin* **1810**, V, 689); durch Ammoniumcarbonat. KLAPROTH (*Gehl.* **2**, (1803) 308). — 8. Bei Ggw. von U fällt man zunächst mit $(NH_4)_2CO_3$. Man löst (zur Analyse) die Uranmineralien in HNO_3, scheidet durch Eindampfen das Unl. ab, fällt mit H_2S, gießt das durch Eindampfen neutralisierte Filtrat in überschüssige $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. und läßt längere Zeit stehen. Dann scheidet man aus dem Nd., der $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $CaCO_3$ und einen Teil der seltenen Erdmetalle enthält, letztere durch Oxalsäure ab, übersättigt die Lsg., in der sich U, der größte Teil des Th und etwas Y-Metalle befinden, mit HCl, dampft ein, verjagt die NH_4-Salze, nimmt mit etwas HCl auf, verd., fällt mit einem Gemenge von $(NH_4)_2C_2O_4$ und Oxalsäure und fügt diesen Nd. zu der $(NH_4)_2CO_3$-Fällung. MEYER u. HAUSER (237). — 9. Die Sebacate der seltenen Erdmetalle gestatten durch Fällung mit Ammoniumsebacat [Sebacinsäure, O. KNÖFLER & Co. (*D. R.-P.* 266459, 3. 7. 1912)] in schwach saurer Lsg. die Trennung von Th, in neutraler die von den Alkalimetallen. C. F. WHITTEMORE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 772; **35**, (1913) 127; *Chem. N.* **106**, (1912) 1; **107**, (1913) 75).

d) Reinigung des rohen Gemisches der Verbindungen der seltenen Erdmetalle.

α) **Entfernung von Zirkonium und Thorium.** — Zr bleibt bei der Fällung der Oxalate größtenteils in Lsg., nach H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 71) praktisch vollständig, wenn man wiederholt mit überschüssiger Oxalsäure fällt. Schärfer [für analytische Zwecke], aber weniger bequem ist die Scheidung mit HFl. BEHRENS. Vor Anw. aller andern Verff. muß bei der Scheidung von P_2O_5 im Monazitsand mit Oxalsäure gefällt werden. R. J. CARNEY u. E. D. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1135). Die Verff. zur Entfernung des Th [teilweise auch des Zr] sind auf S. 82 bis 88 behandelt worden. Zu beachten ist [in manchen Fällen mehr für die Analyse als die Verarbeitung] noch folgendes:

1. Kocht man [vgl. a. unter β)] die *Oxalate* mit $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., so geht Zr völlig, Th fast völlig in Lsg. Man filtriert und wäscht mit $(NH_4)_2C_2O_4$. Auf Zusatz von überschüssiger HCl zum Filtrat fällt $Th(C_2O_4)_2$, während Zr völlig in Lsg. bleibt. Bei Abwesenheit von Th löst man $Zr(C_2O_4)_2$ durch Oxalsäure. Das $Th(C_2O_4)_2$ enthält wechselnde Mengen der Ce- und Y-Metalle [s. a. G. P. DROSSBACH (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 657)], da ihre Oxalate in h. konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. etwas l. sind. Das rohe Thoriumoxalat wird in Sulfat verwandelt und die k. Lsg. mit festem K_2SO_4 gerührt, wobei die Y-Metalle in Lsg. bleiben. Nicht-Sulfat-Lsgg.

der Erdmetalle dürfen nicht zu konz. sein, da sonst auch einzelne Ytteritmetalle fallen. Von den zurück gebliebenen Ceritmetallen wird das Th getrennt durch die Löslichkeit seines Oxalats in $(NH_4)_2C_2O_4$ oder in $(NH_4)C_2H_3O_2$ oder durch Fällung mit H_2O_2. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 980). Man wiederholt das Lösen des $Th(C_2O_4)_2$ in gesättigter $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. und das Fällen mit HNO_3, bis das ThO_2 völlig rein ist. Ein Glühstrumpf muß lila, glanzlos und matt leuchten. H. MOISSAN u. ÉTARD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 576; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1273). Beim Digerieren mit k. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. bleiben einige Proz. Th in den unl. Oxalaten und geht eine beträchtliche Menge der seltenen Erdelemente in die Th-Lsg. Das Th wird aus der Lsg. durch HNO_3 oder durch NH_3 gefällt. [Weiterbehandlung der Hydroxyde siehe unter 6. (S. 393).] G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 210). Beim Auskochen der Oxalate mit $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. löst sich Th nicht völlig, GLASER (I, 612; II, 785); nur dann nicht, wenn H_3PO_4 zugegen ist, da diese fällt. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 307). [Auch die andern auf S. 84 bis 88 erwähnten Methoden, besonders Verf. 19. auf S. 88, sind zur endgültigen Reinigung verwendbar.] Bei Ggw. von viel Th (wie im Thorit) muß der Oxalat-Nd. zwei- bis viermal mit k. gesättigter $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. mehrere Stunden bei 100° digeriert werden. Die Lsg. verd. man stark und läßt stehen. Aus dem Filtrat wird $Th(C_2O_4)_2$ durch konz. HCl gefällt und dann durch $Na_2S_2O_3$ von mitgerissenen seltenen Erdmetallen [s. später unter 6.] befreit, wozu man ThO_2 in sd. konz. HCl löst, oder mit $KHSO_4$ schm., in W. und HCl löst, durch NH_3 fällt und wieder in HCl löst. E. HINTZ u. H. WEBER (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 28). Digeriert man (bei Abwesenheit von P_2O_5) wiederholt mit ziemlich großem Überschuß von $(NH_4)_2C_2O_4$, so löst sich Th völlig, aber auch Ce in erheblicher Menge. BENZ (301).

2. Durch fraktionierte Fällung der konz. Sulfat-Lsg. mit schwachem *Ammoniak* läßt sich Th mit wenig Ce in die erste Fraktion drängen. Doch fanden sich mehrmals noch Spuren Th in der zweiten Fraktion. CH. GLASER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 612 [I]; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 785 [II]). Das Verf. ist für Anreicherung des Th zuverlässig und zeitsparend. [Vgl. a. bei den Trennungen der Ceritelemente.] Zusatz von H_2O_2 ist keine Verbesserung. BEHRENS (85). — 3. *Wasserstoffperoxyd:* Vor der Fällung mit H_2O_2 [Verf. 4. auf S. 82] und 10. auf S. 86] löst man die Oxalate in warmer rauchender HNO_3, dampft zur Trockne, nimmt mit W. auf und versetzt die beinahe neutrale Lsg. mit NH_4Cl oder $(NH_4)NO_3$. Dann erhält man bei 60° bis 80° viel schneller den Nd. Dieser ist locker und flockig, setzt sich bei einigem Rühren schnell zu Boden und kann ohne Mühe filtriert und mit $(NH_4)NO_3$ enthaltendem h. W. gewaschen werden. (Er wird halb trocken unmittelbar im Platintiegel verbrannt.) So fällt das Th beim ersten Male quantitativ, wenn man 20 g Monazitsand mit H_2SO_4 aufschließt, mit H_2S sättigt und kocht, aus dem Filtrate die Oxalate fällt und 20 ccm der 300 ccm Nitrat-Lsg., die mit $(NH_4)NO_3$-Lsg. und W. auf 100 ccm gebracht sind, mit 20 ccm 2.3%ig. H_2O_2 fällt. Der hellgelbe Nd. enthält Spuren von Cerperoxyd. Die Lsg. muß neutral oder ganz schwach sauer (auf 50 ccm Fl. 1 ccm HNO_3, 1:10) sein. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 304). Durch H_2O_2 fallen auch die Ceritmetalle teilweise. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 486 [II]). Arbeitet man mit der Lsg. von 20 bis 30 g Monazitsand, so muß man den durch H_2O_2 erhaltenen Nd. in verd. HNO_3 lösen, mit Oxalsäure fällen, den Nd. in konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. lösen, mit W. verd. und längere Zeit stehen lassen, um geringe Mengen der Ceriterden vollständig abzuscheiden. Diesem Verf. ist die Fällung mit $Na_2S_2O_3$, sind noch mehr die schneller arbeitenden Methoden mit KJO_3 oder Natriumsubphosphat vorzuziehen. R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der selt. Erden u. der Erdsäuren*, Stuttgart **1912**, 262). Das Verf. [nach 10. auf S. 86] liefert ausgezeichnete Ergebnisse, URBAIN (212); hat sich bewährt, wenn auch das quantitativ fallende Th etwas Ce mitreißt. M. KOSS (*Beiträge zur Abscheid. u. Best. des Cers, Dissert., Berlin* **1904**, 15). Na_2O_2. Verss. zu seiner Benutzung: F. GARELLI u. G. A. BARBIERI (*Atti del VI. Congr. intern. di Chim. appl.*, Rom **1907**). Die Abscheidung des Zr durch H_2O_2, BAILEY (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 149, 481), wird durch das Anion und die Vorbehandlung der Lsg. zu sehr beeinflußt, um brauchbar zu sein. MEYER u. HAUSER (254). — 4. *Nitrate:* Beim

Abdampfen der Oxalate mit HNO_3 wird $Th(C_2O_4)_2$ nicht oxydiert, sodaß es so von den Oxalaten der seltenen Erdmetalle getrennt werden kann. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] 6, (1901) 71). Die Nitrate, die aus dem mit HFl aufgeschlossenen Samarskit [S. 387] nach Oxydation des U [S. 389] aus den durch $(NH_4)_2C_2O_4$ gefällten und verglühten Oxalaten erhalten sind, werden geschm., wobei sich die Salze des Th und Fe (Spuren) zers. Der Rückstand wird mit W. ausgezogen. ROSCOE. Das von der technischen Verarbeitung des Monazitsandes auf Th herrührende Oxalatgemisch der Ceritmetalle, das als „Cerium oxal. oxydul. med." in den Handel kommt, wird zunächst durch Kristallisation von $(NH_4)_2R(NO_3)_5$, $4H_2O$ [Näheres s. unter H, b, ζ) und H, c¹, α)] verarbeitet. R. J. MEYER u. E. MARCKWALD (*Ber.* 33, (1900) 3004). Die Kristalle weisen nur noch sehr geringe Spuren Th auf. W. HILLER (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* 1904, 24).

5. *Sulfate:* [Vgl. S. 85.] Hat man aus Ce das Th bis auf 1 % durch zwei- oder dreimalige Behandlung der Oxalate oder besser der Nitrate mit etwas NH_3 enthaltender $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. entfernt, so krist. man die von freier H_2SO_4 freien Sulfate bei 50° bis 60° zwei- oder dreimal, wobei Th vollständig in den Mutterlaugen bleibt. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] 17, (1897) 683). Die Fällung basischer Sulfate in der Hitze liefert schlechte Ergebnisse. URBAIN (*a. a. O.*, 211). — 6. *Thiosulfate:* [Vgl. Verf. 6. auf S. 83 und 11. auf S. 86.] Die sehr wenig HCl enthaltende verd. Lsg., die nach 1. aus dem ThO_2 oder unmittelbar aus den verglühten Rohoxalaten gewonnen ist, wird mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. gekocht. Das Filtrat fällt man mit NH_3, löst den Nd. in HCl, verdampft zur Trockne, nimmt mit wenig W. auf und fällt die sd. Lsg. mit h. konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. HINTZ u. WEBER. Der Abdampfrückstand der HCl-Lsg. des aus dem Filtrate durch NH_3 erhaltenen Nd. wird mit W. und einigen Tropfen HCl aufgenommen. Man kocht die Lsg. nochmals mit $Na_2S_2O_3$, fällt das Filtrat mit NH_3, löst den Nd. in HCl, fällt mit $Na_2S_2O_3$, versetzt das Filtrat mit NH_3, löst den Nd. in HNO_3, verdampft zur Trockne, nimmt mit W. auf und fällt die w. Lsg. mit Oxalsäure. R. FRESENIUS u. E. HINTZ (*Z. anal. Chem.* 35, (1896) 543). Bei viermaliger Fällung der Nitrat-Lsg. durch $Na_2S_2O_3$ bleiben Y- Metalle beim Th. Man fällt die Nitrat-Lsg. mit 80% der äqu. Menge $Na_2S_2O_3$ (auf die vorhandene Säure ber.), wobei keine Y-Metalle mitgerissen werden, aber das Th nicht vollständig abgeschieden wird, fällt das Filtrat mit NH_3, löst den nicht gewaschenen Nd. in HCl und fällt das Th vollständig durch Alkalihydroxyd, bis Methylorange die Übergangsfarbe zeigt. Wird das so gereinigte Nitrat in Oxalat übergeführt, dieses mit starker HCl gewaschen, in möglichst wenig wss. $(NH_4)_2CO_3$ gel. und die h. Lsg. mit NH_3 gefällt, so erhält man reines $Th(OH)_4$. DROSSBACH. Aus stark konz. fast neutraler Sulfat-Lsg. fällt durch Kochen mit $Na_2S_2O_3$ nicht das gesamte Th, wenn auch der Nd nur in einem Falle aus unbekannten Gründen Ce (die gesamte Menge) enthielt. GLASER (I, 612; II, 785). Das Verf. liefert schlechte Ergebnisse, wenn man die Hydroxyde [s. vorher unter 1.] in nicht überschüssiger HCl löst, und die verd. Lsg. mit $Na_2S_2O_3$ kocht. Vorzuziehen ist die Fällung mit H_2O_2 [Verf. 10. auf S. 86] oder als Acetylacetonat [Verf. 19. auf S. 88]. URBAIN (211). Das Verf. ist umständlicher als die H_2O_2-Methode, BENZ (303); dieser vorzuziehen, wenn man mit Chlorid- statt mit Nitrat-Lsgg. arbeitet. MEYER u. HAUSER (263). Man fällt die Chlorid-Lsg. zweimal mit $Na_2S_2O_3$. Dann ist der Th-Nd. völlig rein. HAUSER u. WIRTH (II). Im Filtrate zerstört man $Na_2S_2O_3$ durch HNO_3, dampft zur Trockne, löst in einigen ccm HCl, verd. und fällt die Oxalate. S. J. JOHNSTONE (*J. Soc. Chem. Ind.* 33, 55; *C.-B.* 1914 I, 915). Zr verhält sich wie Th. [Vgl. MEYER u. HAUSER (253).]

7. *Fluoride:* Die Löslichkeit von $ThFl_4$ und $LaFl_3$ ist, besonders in stark saurer Lsg., ganz verschieden. [Zahlen s. bei den einzelnen Verbb.] A. WASSJUCHNOW (*Beiträge zur Kenntnis der Komplexbildung und Löslichkeit von Verbb. selt. Erden, Dissert., Berlin* 1912, 25). Versetzt man die möglichst wenig HNO_3 oder HCl enthaltende Lsg. vorsichtig mit einem geringen Überschuß an HFl, so löst sich nur ZrH_2Fl_6,

während die Fluoride des Th und der seltenen Erdmetalle zurückbleiben. MEYER u. HAUSER (253). [S. a. Abschnitt e).] — 8. *Silicofluoride:* S. Verf. 8. auf S. 83. So könnte man nur nach längerem Fraktionieren Th von Di trennen. Zeitraubend und unbequem. WASSJUCHNOW (*Dissert.*, 26). — 9. Konz. *Salzsäure* zieht beim Erwärmen aus den vorsichtig geglühten Oxalaten kein Th [vgl. S. 109, unten, und S. 110] aus. Man wäscht mit HCl und löst dann in Wasser. BEHRENS. — 10. *Jodate:* S. Verf. 7. auf S. 83. Schnell durchführbar. Das ThO_2 ist manchmal schwach lachsfarben. MEYER u. HAUSER (265). Liefert sehr genaue Ergebnisse. Der Kostenpunkt wird durch den Gewinn an Zeit aufgewogen. R. J. CARNEY u. E. D. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**. (1914) 1135). — 11. Man trägt sd. *Natriumsubphosphat*-Lsg. in die sd. salzsaure Lsg. (100 ccm der nach 7. auf S. 83 erhaltenen Sulfat-Lsg. und 100 ccm HCl, D. 1.12) ein, kocht noch einige Zeit, läßt in der Wärme stehen und wäscht den das Th enthaltenden Nd. mit h. etwas salzsaurem W. Man erhitzt den Nd. langsam mit konz. H_2SO_4, gibt nach einiger Zeit eine Messerspitze voll $NaNO_3$ zu, erhitzt unter zeitweise erneutem Zusatz weiter, bis die M. hellgelb geworden ist, verd. nach dem Erkalten mit W., fällt unter Kochen vorsichtig mit NH_3, übersättigt kochend mit konz. HCl, filtriert wenn nötig und fällt Th mit Oxalsäure. Einfacher und billiger als Verf. 10. A. ROSENHEIM (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 821); auch bei MEYER u. HAUSER (265). Außer den Subphosphaten ist auch die Säure $H_4P_2O_6$ zur Abscheidung des Th brauchbar. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-A.-G. (*D. R.-P.* 268866 (1911); *Engl. P.* 15919 (1912); *Chem. Ztg.* **38**, (1914) II, 38). Sc gibt in saurer Lsg. ebenfalls ein unl. Subphosphat. M. SPETER (*D. R.-P.* 282657 (1911); *Z. angew. Chem.* **28**, (1915) II, 248). — 12. Fügt man zur w. HCl-Lsg. etwas *Phosphorsäure*, dampft zur Paste ein, nimmt mit W. auf und filtriert, so ist das Filtrat vollkommen frei von Th. Der Rückstand enthält aber auch etwas Cer. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **126**, 340; *C.-B.* **1898** I, 530). [S. a. Abschnitt e).] — 13. Man gibt *Natriumpyrophosphat*-Lsg. (15 ccm einer 25 g $Na_4P_2O_7,10H_2O$ in 500 ccm enthaltenden Lsg.) langsam zu einer an HCl 0.3 n. Lsg. (50 ccm des Monazit-Aufschlusses nach 7. auf S. 83 und 5 ccm HCl, D. 1.19, auf 450 ccm verd.), erhitzt unter Rühren bis nahe zum Kochen, läßt 5 Min. langsam kochen, etwas stehen und filtriert, wäscht den Th und Zr neben etwas seltenen Erdmetallen enthaltenden Nd. mehrmals mit schwach salzsaurem h. W., löst in H_2SO_4, D. 1.84, gießt in wss. NaOH, rührt, kocht, filtriert, löst in HCl, D. 1.19, verd., kocht, fällt nochmals mit $Na_4P_2O_7$, verwandelt wieder in Sulfat und Hydroxyd, löst in HCl, verd. und fällt das von P_2O_5 und Ce freie reine Th durch Oxalsäure. [Weitere nur für die Analyse zu beachtende Einzelheiten im Original.] Dauer 7 Stunden. CARNEY u. CAMPBELL (1140). Man fällt die Lsg. der Phosphate in verd. Säuren durch $H_4P_2O_7$ oder l. Pyrophosphate. Das sehr rein abgeschiedene ThP_4O_7 ist so wl. in verd. Säuren, daß bei geeigneter Konz. die Ausbeute an Th sehr gut ist. F. JOST u. A. WEINERT (*D. R.-P.* 286087, 10. 3. 1914).

14. *Carbonate:* Bei der Zers. der Oxalate durch Na_2CO_3 löst sich Th zum größten Teil. G. P. DROSSBACH (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 658). Ammoniumcarbonat-Lsg. zieht aus dem Oxalatgemisch Th aus, während die Komplexsalze der Ceritmetalle unl., die der Ytteritmetalle wl. sind. Die Methode hat keine Vorteile vor denen mit H_2O_2, $Na_2S_2O_3$, HJO_3 und Natriumsubphosphat. MEYER u. HAUSER (249). Auch nach Schmelzen von Monazit mit K_2CO_3 bei Gebläse- und höchstens Muffeltemp. geht bei langer Behandlung mit W. Th völlig in Lsg., ebenso völlig P_2O_5, SiO_2 zum großen Teil, TiO_2 zum Teil. GLASER (I, 612; II, 784). — 15. *Acetate:* Fällt man die fast neutrale Sulfat-Lsg. (aus den verglühten Oxalaten nach Lösen in H_2SO_4 und Abstumpfen mit NH_3) in der Siedhitze mit überschüssigem $(NH_4)_2C_2O_4$ und fügt nach kurzer Zeit $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. (einige ccm) zu, so bleibt beim Abkühlen und Stehen über Nacht nur Th in Lsg. GLASER (I, 613, 614; II, 788, 791). So ist durch einmalige Fällung keine zuverlässige Trennung von Th

und Ce zu erreichen. Im Filtrat fällt durch NH_3 zu wenig Thorium. G. P. Drossbach (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 655); Benz (299, 306). Großer Überschuß an HCl fällt das Th quantitativ. Ce ist nicht völlig unl. in $(NH_4)C_2H_3O_2$. C. Glaser (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 214, 216). — 16. *Sebacinsäure:* S. Verf. 9, S. 391. — 17. *Fumarsäure:* [Analytisches Verf. Vgl. S. 103 und Nachträge zu S. 87.] Da der erste Nd. des Thoriumfumarats Er enthält, wird er in das Chlorid übergeführt und nochmals mit Fumarsäure gefällt. Fl. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 916). — 18. *Nitrobenzoesäure:* [Analytische Methode. S. Verf. 18. auf S. 87.] Zu der Lsg. der Nitrate aus 2 g Monazitsand in 500 bis 600 ccm W. fügt man 150 bis 250 ccm 0.4%ige m-Nitrobenzoesäure-Lsg. Bei zu starker Konz. fallen Ceritmetalle mit. Dieses erfolgt auch, wenn ihre Menge gleich oder halb so groß wie die des Th ist. Man muß dann den Nd. in verd. HNO_3 lösen und nach Neutralisieren mit NH_3 nochmals fällen. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 791, 785). — 19. Gewisse *organische Basen* sind zur Trennung des Zr und Th von den Ceritelementen, mit denen sie keine Ndd. geben [s. beim chemischen Verhalten der Verbb. im allgemeinen], geeignet. So kann man durch Anilin Th und Zr von La sowie Th von Pr, durch Xylidin Zr von La und Pr, durch Chinolin Th von La und Nd, sowie Zr von Nd trennen. Man setzt z. B. zur verd. Nitrat-Lsg. des Th und Nd unter Rühren Chinolin, läßt 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht, löst den feuchten Nd. in möglichst wenig verd. HNO_3, neutralisiert so genau wie möglich mit NH_3, rührt mit Chinolin, filtriert nach 24 Stunden, vereinigt die beiden Filtrate und fällt mit NH_3. Ergebnisse fast quantitativ. Um, falls das Oxyd des seltenen Erdmetalls nicht gefärbt ist, sicher zu sein, daß nichts vom Th oder Zr mit niedergerissen ist, wird das ThO_2 oder ZrO_2 nach dem Glühen mit konz. HNO_3 oder HCl behandelt. A. Mac M. Jefferson (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 555). p-Chloranilin (weniger m-Chlor- und Bromanilin) ist zur Trennung von Zr, p-Toluidin zu der von Th geeignet. Im Filtrat fällt Ce durch NH_3. B. L. Hartwell (*The precipitation of Ce, La, Nd, Pr, Th and Zr by certain organ. bases, Thesis, Univ. Pennsylvania, Easton* **1903**, 10). — 20. Aus essigsaurer Lsg. fällt Ammoniummolybdat bei Zimmertemp. das Th als normales *Molybdat*, während die seltenen Erdmetalle in Lsg. bleiben. F. J. Metzger u. F. W. Zons (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 493). — 21. Gefälltes schwarzes *Cuprioxyd* [Schützenberger u. O. Boudouard; vgl. a. Verf. 14. auf S. 87] scheidet, wenn man länger bei 80° digeriert, mit der Hauptmenge des Th [vgl. unter H, b, η)] merkliche Mengen seltener Erdmetalle ab. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 208).

β) **Entfernung auch anderer Verunreinigungen.** — 1. Man erwärmt zur Entfernung von E i s e n, C a l c i u m usw. das Rohoxalat (aus Monazitsand) eine Stunde auf dem Wasserbade mit 1%ig. HCl (750 ccm auf 50 g) [für die Oxalate aus Orthit (Allanit) auch von L. M. Dennis u. W. H. Magee (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 651) verwendet], wäscht durch Dekantieren und auf dem Büchner-Filter mit 1%ig. HCl und h. W., wiederholt dies mit (je 350 ccm) 0.5- und 0.2%ig. HCl und wäscht, bis das Filtrat mit $(NH_4)SCN$ und Amylalkohol keine stärkere Färbung als W. gibt; erwärmt zur Entfernung von Z i r k o n i u m, T h o r i u m [und Y t t r i u m] mit k. gesättigter $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. 1 Stunde unter häufigem Rühren auf dem Wasserbade, läßt absetzen, filtriert, wäscht mit $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. (500 ccm) und gut mit k. W., verreibt mit W. zu einem Brei, fügt zur Entfernung von A l u m i n i u m usw. festes KOH (75 g) und W. (bis 500 ccm) zu, erhitzt unter Rühren bis zum Kochen, dann ½ Stunde auf dem Wasserbade, verd., läßt absetzen, filtriert und wäscht mit h. (3 l) Wasser. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 517). [Weiterbehandlung s. bei Verf. 8b. unter G. (S. 418).] — 2. Enthält das aus dem Rohoxalat erhaltene Oxydgemenge viel E i s e n (beim Ausgehen von Gadolinit, der mit HCl aufgeschlossen ist, wonach SiO_2 durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° unl. gemacht und die wss. Lsg. durch Oxalsäure gefällt ist [sodaß also (vgl. beim Aufschluß des Gadolinits, S. 385) nicht oxydiert wurde]), so löst man

in HNO_3, fällt von neuem mit Oxalsäure, glüht den Nd., führt in Sulfate über, konz. deren Lsg., bis sich viel Salz abgeschieden hat, und wiederholt mit den Mutterlaugen die Fällung der Oxalate und die Kristallisation der Sulfate, um durch letztere die freie Säure zu entfernen. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 209). [Weiterverarbeitung durch die Aethylsulfate s. bei Verf. 26. im Abschnitt G.] — 3. Man löst den Glührückstand der Rohoxalate (aus der mit NH_3 fast neutralisierten H_2SO_4-Lsg. des Sipylits [S. 388]) in H_2SO_4 und fällt vor der Abscheidung der K-Doppelsulfate [Verf 8. im Abschnitt G.] mit NH_3. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 414). — 4. Man fällt die Lsg. der rohen Nitrate oder Chloride, die aus dem H_2SO_4-Aufschluß des Cerits oder Monazits nach Entfernung des Fe, eines Teils des Ca [S. 389, unten] und der H_2S-Metalle, sowie nach Fällung der Oxalate durch deren Erwärmen mit dem doppelten Gew. konz. HNO_3 oder nach dem Verglühen mit konz. HCl erhalten ist, durch Natriumformiat, wobei Calcium, Mangan, Zirkonium, Thorium und die Elemente der Yttriumgruppe in Lsg. bleiben, und krist. zur völligen Reinigung aus verd. Essigsäure um. Damit Zr sicher gel. bleibt, muß ein wenig freie Ameisensäure zugegen sein. Bei kleinen Mengen von Ceritelementen neben größeren Mengen anderer seltener Erdmetalle versagt das Verf. zur Trennung von letzteren. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 70).

e) Verarbeitung einzelner Rohstoffe.

1. *Monazitseifen*, die elektromagn. von Fe-Mineralien geschieden und auf 1 bis 1.5 mm Korngröße gebracht sind, erhitzt man [vgl. S. 387] mit HCl im geschlossenen Rohr, macht die von dem Nd. getrennte Lsg. alkal. und fällt durch $(NH_4)_2S$ die Sulfide von Fe und Mn, die Hydroxyde von Al, Zr, Th, La, Ce, Di, Y und die Phosphate von Ca und Mg. Verd. H_2SO_4 löst $Al(OH)_3$ nicht, bildet bei schwachem Erwärmen die wl. Sulfate des Th, La, Ce, Y, die samt $CaSO_4$ von den l. Sulfaten getrennt werden. Die vom $Al(OH)_3$ befreite Lsg. in möglichst wenig HCl läßt auf Zusatz von konz. K_2SO_4-Lsg. und festem K_2SO_4 langsam, aber vollständig $K_4Th(SO_4)_4$ fallen, das nach der Entfernung der Lsg. durch k. W. leicht von $CaSO_4$ zu trennen ist. Mit Th fallen etwas La und Ce, die nach bekannten Verff. von ihm getrennt werden. FR. FREISE (*Met. Erz* **11**, (1914). 591). — 2. Aus *Abfalllaugen von der Th-Gewinnung* fällen die Fluoride oder Phosphate der Erdalkalimetalle, des Mg oder Al (z. B. fein gemahlener Flußspat oder Apatit) sich sehr schnell absetzende gleichmäßige und leicht weiter zu verarbeitende Edelerdverbb. Bei Verw. von Flußspat beschleunigt etwas HCl oder eine andere Mineralsäure die Rk. Man kocht z. B. die Lsg. von 15.7 kg Edelerdchlorid in 84.3 kg W. 1 bis 2 Stdn. mit 7.5 kg $CaFl_2$ und 1 bis 2 kg HCl unter Rühren, wobei die Abscheidung zweckmäßig durch NaCl beschleunigt wird, wäscht mit W., filtriert und trocknet. Ausbeute 96%. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 284 889, 2. 4. 1913). [Vgl. a. D. R.-P. 382 043, 8. 2. 1914.] Man kann auch die Rk. nach B. des Ca-Doppelfluorids, das als Zwischenprod. entsteht, unterbrechen. Aus der Lsg. von 11 kg Rohoxyden in etwas überschüssiger HNO_3 oder HCl, die mit W. auf 100 kg gebracht ist, werden durch 30 Min. langes Kochen mit 13 kg $CaFl_2$ 18.2 kg säureunl. Doppelfluorid (ber. 18.4) erhalten. GEBR. SIEMENS & Co. (*Zus.-P.* 286 018, 18. 5. 1913). Die Neigung zur B. von Doppelfluoriden ist besonders groß bei Ggw. von Oxalsäure (5% des Gehalts an Edelerden) oder einer andern organischen Säure. Diese macht auch die bei weiterem Kochen entstehenden einfachen Fluoride körnig (statt amorph). Man setzt z. B. zu der 13½% Oxyd enthaltenden Chlorid- oder Nitratlsg. 1 kg gesättigte Oxalsäurelsg., erwärmt, wobei sich ein leichter Nd. wieder löst und kocht mit 9.6 kg $CaFl_2$ 2 Stdn. Ausbeute 96% Fluorid. GEBR. SIEMENS & Co. (*Zus.-P.* 286 019, 17. 7. 1913). Die Rk.-Dauer nimmt viel schneller ab, als die Temp. steigt. Man arbeitet unter Druck mit möglichst konz. Lsgg. über ihrem Sdp. oder mit Schmelzen. GEBR. SIEMENS & Co.

(*Zus.-P.* 286 573, 2. 4. 1914). — 3. Den *Beckelith* (etwa 0.2‰) des *Mariupolits* löst man in HCl, verdampft, nach Entfernung von SiO_2 erneut, verwandelt in Sulfate, erwärmt bis zum Auftreten der ersten SO_3-Dämpfe, löst in k. W., versetzt mit festem NaOH, bis $Al(OH)_3$ sich wieder gel. hat, löst die Flocken der Fe-haltigen Cerithydroxyde in HCl, fällt die verd. Lsg. mit NH_3, löst den Ca-freien Nd. in HNO_3, verjagt überschüssige Säure auf dem Wasserbad, verd., erwärmt und tropft in stark überschüssige k. konz. Oxalsäurelsg. Durch den weißen, violettstichigen, flaumigen, kleinschuppigen Nd. gewinnt man in 2 bis 3 Tagen aus Mariupolit, der ziemlich reich an Beckelith ist, 0.21‰, aus armem 0.06 bis 0.07% (La, Ce, Di, Y, $Er)_2O_3$. J. Morozewicz (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 207). — S. a. Abschnitt b) [S. 388].

F. *Trennung der seltenen Erdmetalle im allgemeinen.*

a) Die Überführung der Oxalate in andere Verbindungen.

Man glüht, wobei außer CeO_2 die Oxyde R_2O_3 entstehen, und löst diese in Säuren, namentlich HNO_3. [H_2SO_4 s. weiter unten.] Das Glühen ist bei großen Mengen sehr mühsam. Man benutzt einen Koksofen mit einer 2 cm-Stahlplatte in feuerfestem Mauerwerk. C. James u. A. J. Grant (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 41). Statt nach Auer von Welsbach in blanken Eisenschalen unter Umrühren mit einem eisernen Spatel über einem Teclu-Brenner zu arbeiten, wird zunächst in flachen Porzellanschalen vorsichtig geglüht und dann im Muffelofen unter zeitweiligem Umrühren mit einem erwärmten Porzellanspatel weiter bis zu völliger Weißglut erhitzt (etwa 2 Stdn.). So vermeidet man die Verunreinigung mit Eisenhammerschlag und kann mehr Ce^{III} in Ce^{IV} überführen. G. Kölle (*Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**, 5). — Man kocht mit starker KOH-Lsg., Fl. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 917); mit NaOH. R. J. Meyer u. J. Schweitzer (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 116). Die Hydroxyde sind ll. in Säuren. — Zur Überführung in Nitrate trägt man die Oxalate langsam in die doppelte Menge HNO_3, D. 1.4, ein und erhitzt, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen rauchender HNO_3, zum Sieden, bis zur Beendigung der Gasentw. R. J. Meyer u. E. Marckwald (*Ber.* **33**, (1900) 3003). Bequemer erhält man die Lsg. schon bei Wasserbadhitze, wenn man die rauchende Säure überwiegen läßt. E. Benz (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 308). — Zur Umwandlung in Sulfate siebt man am besten die fein gepulverten Oxyde auf k. verd. H_2SO_4. Es bilden sich dann sofort feine kristallinische Pulver, die frei von Klumpen sind. Zuweilen kann es vorteilhaft sein, das Gemenge mit überschüssigem $(NH_4)_2SO_4$ in Porzellantiegeln langsam zu erhitzen und dann in einer Muffel schwacher Rotglut auszusetzen, bis keine Dämpfe mehr abgegeben werden. Das schneeweiße weiche kristallinische Pulver bildet mit k. W. schnell gesättigte Lsgg. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 547). Die Oxalate macht man mit einem geringen Überschuß von konz. H_2SO_4 zu einer Paste an und glüht. Weniger gut werden die Oxalate verglüht und die Oxyde in k. verd. H_2SO_4 gel. E. W. Engle (*Thesis, Univ. Illinois*); E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 54). Bequemer ist es, das innige Gemenge mit $(NH_4)_2SO_4$ vorsichtig in einer Muffel zu erhitzen. Die vollkommen neutralen Sulfate lösen sich ohne Zusammmenballen vollständig beim Aufsieben auf k. Wasser. Gibbs. — Zur Überführung in Chloride erhitzt man das innige Gemenge mit NH_4Cl sehr gelinde in einer Muffel. Gibbs.

b) Grundzüge der Trennung.

Über die Grundlagen der Verff. s. a. beim chem. Verhalten der Verbb. im allgemeinen [Abschnitt M.]. — Rationelle Methoden zur scharfen Trennung gibt es nicht. Man gelangt durch ein Verf. zu zwei Grenzkörpergruppen, die wieder

andere Scheidungsverff. verlangen, bis die zu kleine Menge des Guts der Arbeit ein Ziel setzt. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 185). Hat man durch Wechsel der Methode das Verhältnis der Bestandteile des Gemenges geändert, so kann man zum ersten Verf. zurückkehren. URBAIN (213). Die Möglichkeit, daß Verunreinigungen zurückbleiben, wird verringert, wenn man statt eines Reinigungs-Verf. zwei verschiedenartige verwendet. KÖLLE (18). Eigentümlich ist es, daß die Stillstände durch Eintreten eines Gleichgewichts zwischen Bodenkörper und Lsg. von URBAIN bei grundsätzlich verschiedenen Verff. zur Trennung der Elemente der Y-Gruppe stets ungefähr an derselben Stelle, bei einem mittleren At.-Gew. von etwa 97, angetroffen wurden. R. J. MEYER und J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 13). Man muß beim Arbeiten mit einigermaßen großen Mengen darauf sehen, daß man zwei möglichst reine Fraktionen und die Verunreinigungen in einem möglichst kleinen Zwischenanteil erhält. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 338). Die größte Annäherung an eine quantitative Trennung ist beim Ce möglich. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 980). — Man kann trennen 1. durch die verschiedene Zersetzlichkeit der Salze, besonders der Nitrate, beim Schmelzen oder Glühen und durch die verschiedene Löslichkeit der erhaltenen Prodd. in verschiedenen Mitteln, besonders in verd. Säuren; 2. [nur bei Ce] durch die Erzeugung unl. höherer Oxydationsstufen auf nassem Wege; 3. durch teilweise Fällung von Hydroxyden oder basischen Salzen, sei es durch Hydrolyse der wss. Lsgg., durch anorganische Basen verschiedener Stärke, die Erdmetallhydroxyde oder organische Basen; 4. durch die verschiedene Löslichkeit einer ganzen Anzahl von Salzen, insbesondere durch fraktionierte Kristallisation; 5. durch die verschiedene Flüchtigkeit der wasserfreien Chloride. — Im allgemeinen ist hierzu folgendes zu bemerken [Einzelheiten in den Abschnitten G. bis J.]:

1. Über die Zers. der Nitrate durch Schm. s. im Abschnitt H. und besonders J. — Die Kurven der Sulfat-Tensionen in Abhängigkeit von der Temp. [s. den Abschnitt M.] zeigen, daß die seltenen Erden durch Zers. der Sulfate schwierig zu trennen sind. Die Verhältnisse werden dadurch noch ungünstiger, daß auch im best verschlossenen Tiegel die Zers. sich nicht mehr aufhalten läßt, wenn die Tension etwa 150 mm erreicht hat. Sichere Ergebnisse sind nur in einem besondern Tensionsapp. unter konstant gehaltenem größeren Überdruck eines geeigneten Manometers, z. B. mit komprimiertem N, zu erzielen. M. GRÜNZWEIG (*Gesamttensionen der Sulfate einiger seltener Erden, Dissert., Darmstadt* **1913**, 20); L. WÖHLER u. M. GRÜNZWEIG (*Ber.* **46**, (1913) 1730). — Über die Benutzung der verschiedenen Zersetzlichkeit der Chloride beim Erhitzen s. in den Abschnitten G. und J.

3. Die Hydrolyse kann durch fraktionierte Elektrolyse unterstützt werden. DENNIS u. VAN DER MEULEN [Abschnitt G., S. 409, und J, c[1]]. Elektrolyse der neutralen Nitratlsgg. mit Diaphragma und Hg-Kathode scheidet die Hydroxyde in der Reihenfolge ihrer Basizitäten ab; um so vollkommener, je kräftiger das Hg und die Kathodenfl. gerührt werden. L. M. DENNIS u. A. B. RAY (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 174). — Zur basischen Fällung versetzt man die stark verd. Erdsalzlsg. mit dem stark verd. Fällungsmittel unter lebhaftem Rühren. [Bekanntes Verf.]. Die starken Verdd. erfordern zeitraubendes Konz., sodaß die Trennung größerer Mengen recht langwierig wird, zumal die einzelnen Arbeiten oft wiederholt werden müssen. Basische Verff. sind aber unentbehrlich, wenn die Krist.-Verff. versagen und ergeben eine Trennung in immer der gleichen Reihenfolge. Man braucht bei der Fällung durch OH'-Jon (z. B. NH_4OH oder organische N-Basen oder ihre Salze) nicht stark zu verd., wenn man die Löslichkeit der Ndd. in der Mutterlauge durch Zusätze zu ihr erhöht und dadurch die Unterschiede in den Löslichkeiten der Ndd. benachbarter Erden vergrößert. Die Temp.

darf nicht zu hoch werden (50°). W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Ber.* **53**, (1920) 843 [I]). [Vgl. a. J. RAUCHENBERGER (*Über die Trennung der selt. Erden durch bas. Fällung, Dissert., München* **1920**).] Nimmt man dazu NH_4Cl, so fallen zuerst Sm, Nd und Pr aus der Chloridlsg, dann erst La. Dieselbe Reihenfolge ergibt die Fällung mit einem Gemisch von NH_3 und $(NH_4)NO_3$, namentlich bei 100°. [Darüber und über die Wrkg. von $Mg(NO_3)_2$ und $Zn(NO_3)_2$ s. bei der Trennung des La vom Di und Sm.] W. PRANDL u. J. RAUCHENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 121 [II]).

4. Bei der Trennung durch Kristallisation ist es meist leichter, löslichere Verunreinigungen zu entfernen als solche, die zur Ansammlung in den Kristallen neigen. Wird letztere Art der Kristallisation mit der vereinigt, bei der die Verunreinigungen in den Mutterlaugen konz. werden, und jede Art der Kristallisation so lange fortgesetzt, bis die sich in den Mutterlaugen anhäufenden Verunreinigungen möglichst vollständig entfernt sind, so werden die Schwierigkeiten überwunden. G. P. BAXTER u. H. C. CHAPIN (*Proc. Am. Acad.*; *Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 6). Bei der fraktionierten Kristallisation erhält man Höchstmengen an Endprodd. z. B. auf folgende Weise: Man läßt die ursprüngliche Lsg. I kristallisieren, löst die Kristalle zur Lsg. II und die daraus erhaltenen zur Lsg. III, vereinigt die Mutterlaugen der Lsg. II mit den während der Kristallisation von II noch angeschossenen Kristallen aus I und fährt so noch kürzere oder längere Zeit fort, je nach der Menge des Ausgangsstoffes und nach der Wirksamkeit des Verf. Dann läßt man die Mutterlaugen den umgekehrten Gang wie die Kristalle gehen, indem man beispielsweise die ersten Kristalle aus Schale V in Schale VI, die letzten Mutterlaugen aus V dagegen nach IV gibt. So verfährt man auch bei den fraktionierten Fällungen. Zuweilen empfiehlt sich ein anderer Gang. Man teilt Fraktion V in vier Teile. Der erste geht nach VI, der zweite bleibt bei V, der dritte wird zu IV und der vierte zu III gefügt. Dieses Verf. führt bei etwas zahlreichen Fraktionen leicht zu Irrtümern. URBAIN (214). [S. a. die Vorschriften bei den einzelnen Verff.] Die Methoden der fraktionierten Kristallisation leiden daran, daß nicht nur isomorphe Gemenge, sondern wahre Verbb. entstehen können, auf die noch so oft wiederholtes Fraktionieren nicht wirkt. WYROUBOFF u. VERNEUIL (335). Die fraktionierte Kristallisation ist der fraktionierten Fällung vorzuziehen, weil sie bequemer ist und bessere Ergebnisse liefert, J. WUORINEN (*Über die Reindarst. u. das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 10); weil sie viel leichter durch eine lange Reihe durchzuführen ist. Soll die fraktionierte Fällung Wert haben, so muß sie sehr schnell erfolgen. Im allgemeinen wird, namentlich bei Anwendung verdünnter Lsgg., ein gut Teil, wenn nicht die größte Menge des Materials fortgeschwemmt. Der Forderung, daß isomorphe Verbb. mit weit verschiedenen Löslichkeiten nacheinander zur Kristallisation kommen, entsprechen die Bromate am meisten. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 184).

c) Verfolgen des Fortschreitens der Trennung.

α) *Allgemeines.*

Die Scheidungsarbeiten sind stetig durch Beobachtung des Spektrums zu überwachen. Daneben sind Bestt. des At.-Gew. in den meisten Fällen nicht zu umgehen. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 212). Die Feststellung, daß das At.-Gew. sich durch abermalige fraktionierte Fällung oder Kristallisation nicht mehr ändert, genügt nicht. Durch mkr. Unters. aller charakteristischen Verbb. muß geprüft werden, ob in den Präparaten nur einerlei Kristalle vorkommen, keine Prodd. von abweichender Kristallform oder anderem optischen Verhalten (Farbe, Polychroismus, Brechungsindices im gewöhnlichen und im polarisierten Lichte). H. BEHRENS (*Arch.*

néerland. [2] **6**, (1901) 69). Die Best. des Aeq.-Gew. der einzelnen Fraktionen bringt bei Ggw. sehr kleiner Beimengungen, deren At.-Gew. dem des Prod., das auf Reinheit zu prüfen ist, sehr nahe liegt, keine sichere Entscheidung. Diese liefert nur die spektroskopische Unters. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 382). — In bestimmten Fällen ist die pyknometrische Best. der D. der Oxyde zu empfehlen, da z. B. die D. des Y_2O_3 etwa 5, die des Yb_2O_3 9.2 beträgt. MUTHMANN u. BÖHM (*Ber.* **33**, 42; *C.-B.* **1900**, I, 398). — Viel zuverlässiger als die spektroskopische Beobachtung ist die Best. der Magnetisierungskurve der einzelnen Fraktionen [S. 403]. J. H. BLUMENFELD u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **159**, (1914) 323).

β) *Die physikalischen Methoden.*

β[1]) *Die Spektren und ihre Beobachtung im allgemeinen.* — Einzelheiten über die Spektra im Abschnitt L. und bei den einzelnen Elementen. — Beim Spektroskopieren kann die Ggw. von Fremdstoffen leicht zu falschen Schlüssen führen. J. L. SMITH (*Chem. N.* **48**, (1883) 29). Man muß stets unter gleichen Bedingungen arbeiten und durch Anfertigung von Spektrogrammen die Möglichkeit der gleichzeitigen Beobachtung zahlreicher Spektren schaffen. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2828). — Zur Verfolgung des Verlaufs der Fraktionierung werden von den Spektren meist die Absorptionsspektren benutzt. Sie können sehr schnell beobachtet werden und weisen nur eine beschränkte Zahl von Banden auf, die man bei einiger Übung alle kennen lernen kann, sodaß ein Blick zur Erkennung des Verhältnisses der Bestandteile im Gemische genügt. Die Methode ist bei geeigneten Vorrichtungen sehr empfindlich. Allerdings versagt sie, wenn die Lsgg. farblos sind. Dann wird sie durch die Best. des At.-Gew. ergänzt. Die Phosphoreszenzspektren scheinen nur durch unbestimmbare Spuren von Verunreinigungen bedingt zu sein. [S. aber unter β[4]).] Die Linienspektren veranlassen bei der Mannigfaltigkeit der Linien leicht Irrtümer. Außerdem lassen z. B. die Funkenspektren von Chlorid-Lsgg., wie die Absorptionsspektren, nur Sc, Yb, La, Gd und Y erkennen, während die anderen Elemente nur in den Dissoziationsspektren erscheinen. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 219 [I]). Abgesehen davon, daß man für die farblosen Verbb. der seltenen Erdmetalle nur die Emissionsspektra benutzen kann, ist ihre Prüfung auch bei den gefärbten Verbb. oft notwendige Ergänzung, da bei ihnen die Einflüsse konstitutiver Art fortfallen, welche die Beurteilung der Absorptionsspektra komplizieren. [Näheres weiter unten und im Abschnitt L.] Namentlich die Unters. der Funken- und Bogenspektra hat für die fortlaufende Überwachung der Trennung und Reindarst. der Verbb. der seltenen Erdmetalle die größte Bedeutung. Das Absorptionsspektrum ist bei schwachen Intensitäten wenig empfindlich. Die verhältnismäßig erhebliche Breite der Banden führt in Gemischen mehrerer Erden zu vielfachen Übereinanderlagerungen. R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der selt. Erden*, Stuttgart **1912**, 209). Das Studium einer Art des Spektrums genügt nicht. Erst der Vergleich mehrerer Arten kann Aufschluß darüber geben, ob Gemische oder reine Prodd. vorliegen. A. OHL (*Zur Kenntnis des Dy, Dissert.*, *Zürich* **1910**, 16). — Einen App., der schon mit wenigen Volt ein sehr brauchbares Funkenspektrum liefert, hat C. AUER VON WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **88**, (1884) 1237; *Monatsh.* **5**, (1884) 1) angegeben..

Zur oberflächlichen qualitativen Prüfung auf absorbierende Verbb. genügt ein Handspektroskop [mit gerader Durchsicht]. Dabei kann man die Verb. gelöst oder fest und Durchgang oder Reflexion benutzen. URBAIN (221). Für

genauere Unterss. ist ein größerer Spektralapparat notwendig, dessen an einer Mikrometerschraube bewegliches Fernrohr im Okular ein Fadenkreuz hat. Die beiden Spaltbacken müssen sich symmetrisch öffnen und schließen. Diese Bewegung muß ebenfalls an einer Mikrometerschraube ablesbar sein. Zur Verfolgung der Fraktionen durch das Absorptionsspektrum genügt die mäßige Dispersion, die ein einfaches Flintglasprisma von 60° liefert, zumal da man dann das ganze Spektralgebiet übersehen kann. Vorteilhaft ist der Krüss'sche Universalspektralapparat, in dem man jenes Prisma gegen eine etwa doppelt so stark dispergierende Kombination austauschen kann. Sehr starke Dispersionen, die für genaue Wellenlängenmessungen, insbesondere bei der Spektrographie von Funken- und Bogenspektren, wünschenswert sind, erhält man in Gitterapparaten, die bei der photographischen Aufnahme der Spektren mannigfache Vorzüge vor den Prismenapparaten haben. Die Aufnahme in dem wichtigen Ultraviolett erfolgt unter Benutzung von Linsen und Prismen aus Quarz oder Flußspat. MEYER u. HAUSER (194). Für die Messung der Lage der Absorptionsbanden ist ein kleines kompaktes und bequemes Gitter-Spektroskop von Steinheil in München sehr geeignet. Die Genauigkeit der Ablesungen übertrifft weit die mit einem Prismen-Spektroskop. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 415). Zur Ermittelung der Änderungen in der Stärke der Banden ist das von Zeiss hergestellte kleine Vergleichsspektroskop von PULFRICH (*Z. Instrum.*, *Oktober* **1900**) brauchbar. DENNIS u. DALES (422). Man photographiert das Spektrum der zu untersuchenden Verb. und das der nachzuweisenden Verunreinigung in reinem Zustand unmittelbar untereinander. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 11). — Für vergleichende Messungen mit Mikrometer nimmt man als Lichtquelle einen in eine Projektionslaterne eingeschlossenen elektrischen Bogen, dessen Licht auf den Spalt des Spektroskops konz. wird. Zwischen diesen und die Linsen kommen die zu prüfenden Lsgg., die gleiche Konz. und Schichtendicke haben müssen. Dies erfordert ziemlich viel Substanz. URBAIN (222). Durch die Liliputbogenlampe werden manche sonst unsichtbare Banden sichtbar. FEIT u. PRZIBYLLA (209). Geeignet ist Linnemann's Zirkon-Scheiben-Lampe. DENNIS u. DALES (425).

Für die Ermittlung der Absorptionsspektra eicht man das Krüss'sche Spektroskop auf die Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspektrums und auf das Spektrum der Hg-Lampe. Als Lichtquelle dient die Zirkon-H-O-Flamme. L. M. DENNIS u. C. W. BENNETT (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 9). In den meisten Fällen ist es bequemer, die Flammenspektra leuchtender Salzdämpfe und die Spektra des H und He zum Vergleich zu benutzen. Es empfehlen sich folgende Linien: Im Rot: Kα 766.9, He 706.5, Liα 670.8, He 667.8, H 656.3; im Gelb: Na 589.3 (D_1 589.6, D_2 589.0), He 587.6; im Grün: Tl 535.1, He 501.6 und 492.2; im Blau: H 486.1, He 471.3, Srδ 460.7; im Violett: He 447.2, H 434.0, Rb 421.5 und 420.2, H 410.2, K 404.4. MEYER u. HAUSER (197).

β²) *Absorptionsspektren.* — Die Absorptionsspektren können in Lsgg. oder von den festen Verbb. (durch Reflexion) bestimmt werden. Die letzteren weisen bei ein und derselben Base beträchtliche Unterschiede auf, zeigen aber so viel Verwandtes, daß man sie unmittelbar erkennen kann. Während die Empfindlichkeit der Methode bei Verwendung von Lsgg. darunter leidet [vgl. a. weiter unten], daß die Absorption nicht proportional der Schichtendicke ist, sondern sich mit ihr nach einer Exponentialfunktion ändert, tritt dieser Nachteil bis zu einem gewissen Punkte nicht bei der Benutzung fester Verbb. ein. URBAIN (221, 222).

Im allgemeinen sind bei den Lösungen die Absorptionsspektren gleich, wenn man in W. gel. hat, nicht immer bei Anwendung anderer Lösungsmittel. URBAIN (221). Die charakteristischen Absorptionsspektren der gefärbten Verbb. der seltenen Erdmetalle zeichnen sich meist durch eine besonders übersichtliche Verteilung der Banden und durch scharfe Begrenzung der wenig breiten Absorptionsgebiete aus. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist am stärksten bei Nd, Pr und Er. MEYER u. HAUSER (197). — Am einfachsten bringt man die einzelnen kleinen Fraktionierschalen unmittelbar vor den Schlitz des Spektroskops. DENNIS u. DALES (425). Zur genaueren Prüfung verwendet man eine nicht zu dünne Lsg. in einem Glastrog oder Rohr von hinreichender Länge. Konz. und Schichtdicke müssen mit der Abnahme der Menge der absorbierenden Verbb. wachsen. [Man nimmt eine in bezug auf das Oxyd 10%ige Lsg. in 1 cm dicker Schicht, MEYER u. HAUSER (198); eine 20%ige Lsg. in 47 mm dicker Schicht. DENNIS u. BENNETT.] Meist ist eine schwache Dispersion geeignet. Zur Beobachtung schwacher Absorptionsgebiete soll die Lichtquelle schwach sein. MEYER u. HAUSER. [S. dagegen im Abschnitt β[1]). Dort auch Nachteile der Methode.] — Außer von der Natur der Base, der Konz. und Schichtdicke der Lsg. sowie der Natur des Lösungsmittels hängt die Lage und Stärke der Absorptionsbanden ab von der Natur des Anions, von der Temp. und von der Ggw. farbloser Verbb. [Näheres s. im Abschnitt L.]

Von den festen Verbindungen liefern die besten Ergebnisse die Oxychloride, von denen einige mg genügen. Um sie zu erhalten, dampft man die Chlorid-Lsg. in einem Platintiegel mit NH_4Cl, KCl und NaCl ein, erhitzt (KCl und NaCl hindern, da sie leicht schmelzen, die B. von Oxyden, die bei zu starker Erhitzung eintreten könnte) und nimmt mit W. auf, wobei die Oxychloride als unl. Flitter zurückbleiben. Man kann auch die Nitrat-Lsg. in einer kleinen Platinschale konzentrieren, bis zur B. von basischem Nitrat erhitzen, und das beim Erkalten erhaltene durchsichtige Glas sofort (sonst ziehen die beigemengten normalen Nitrate Feuchtigkeit an) prüfen. Konzentriert man auf die eine oder die andere feste Verb. Bogenlicht und schaltet zwischen sie und das Spektroskop eine Linse ein, die auf dem Spalt ein Bild des leuchtenden Punktes gibt, so erhält man noch Banden in Fällen, in denen die Lsgg. keine Absorption zeigen. URBAIN (222).

β[3]) *Emissionsspektren.* — Namentlich der violette und ultraviolette Teil des Spektrums ist durch klare Übersichtlichkeit ausgezeichnet. Am geeignetsten sind wegen ihrer Unveränderlichkeit die Bogenspektren. Man nimmt meist große Gitterspektrographen und mißt die Linien mit Hilfe des Vergleichsspektrums des Eisens. MEYER u. HAUSER (211). Die Prüfung kann schärfer sein als die nach dem Absorptionsspektrum und dem Aeq.-Gew. So zeigen sich Spuren von Gd, Eu und Y, die nach den beiden letzten Verff. im Sm nicht zu erkennen sind, im Bogenspektrum. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 197). [Näheres über die mehr für die Feststellung der Reinheit eines Präparats als für die Verfolgung des Fortschritts der Trennung eines Gemisches in Frage kommenden Spektren im Abschnitt L. und bei den einzelnen Elementen.]

β[4]) *Phosphoreszenzspektren.* — Sie sind [vgl. unter β[1])] nicht geeignet. URBAIN (I). Abweichende Ansicht und App. bei MUTHMANN u. BAUR (*Ber.* **33**, (1900) 1748). — Fast ebenso empfindlich wie die anderen Spektren und für dasselbe Element bei genügend vorgeschrittener Abscheidung von guter Übereinstimmung sind die kathodischen Phosphoreszenzspektren, wenn man 1 bis 2 mg der seltenen Erden mit etwa 0.1 g reinem CaO innig auf chem. Wege mischt. Unbrauchbar sind die ohne oder mit ungenügender Menge Verd.-Mittel erhaltenen Spektren. G. URBAIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 230). — Unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen gibt ein Gemenge von 44 T. Sm_2O_3 und 56 Y_2O_3 nur das Spektrum des Sm, eins von 39 Sm_2O_3 und 61 Y_2O_3

nur das des Y. Die Mischungen zeigen eine orangefarbene Linie $1:\lambda^2 = 2693$, die in den Bestandteilen nicht auftritt. W. CROOKES (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1495).

β[5]) *Magnetochemische Analyse.* — Die magnetischen Eigenschaften [Näheres im Abschnitt L.] eines Gemisches der seltenen Erden setzen sich mit hinreichender Genauigkeit aus denen seiner Bestandteile zusammen. Demnach ist die Best. der Magnetisierungskoeffizienten [vgl. G. URBAIN u. B. JANTSCH (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1286; *C.-B.* **1909**, I, 344)] zur quantitativen Bestimmung des Fortschreitens der Trennung zu benutzen. Sie erfolgt mit der magnetischen Wage von Curie u. Chéneveau an Lsgg. oder festen Salzen, am besten an den aus den Oxalaten frisch erglühten Oxyden. Die Best. erfordert nur wenige Minuten und wird vorteilhaft mit der des At.-Gew. vereinigt. Der Magnetisierungskoeffizient zeigt von einem Gliede einer Reihe (z. B. Y-Dy) zum andern weit stärkere Unterschiede als das At.-Gew., sodaß man die Zus. eines Gemisches verwandter Erdmetall-Verbb. mit einer Genauigkeit von 2 bis 3% ermitteln kann. G. URBAIN (*Compt. rend.* **150**, 913; *C.-B.* **1910**, I, 1991). Trägt man die Magnetisierungskoeffizienten als Ordinaten, die Zahlen der einzelnen Fraktionen als Abszissen auf, so wird für jeden einheitlichen Körper eine wagerechte Stufe erhalten, die sich über eine Anzahl von Fraktionen erstreckt. BLUMENFELD u. URBAIN.

γ) *Die chemischen Methoden. Bestimmung des Atomgewichts.*

Die Best. der At.-Geww. kommt natürlich nur in Betracht, wenn diese nicht zu nahe beieinander liegen. Die Methoden sind daher nur in der Y-Gruppe praktisch. Sie sind gewichts- oder maßanalytische.

γ[1]) *Die gewichtsanalytischen Methoden.* — Sie verwenden meist das Sulfat, das entweder aus einer gewogenen Menge Oxyd dargestellt (synthetische Methode) oder in Oxyd zersetzt wird (analytische Methode). — Seltener zers. man das Oxalat, und dann fast nur, wenn man die gravimetrische mit einer volumetrischen Best. verbindet. — Die Best. von R_2O_3 und C_2O_3 in den Oxalaten liefert ebenso genaue Ergebnisse wie die Überführung der Oxyde in Sulfate, wenn man sorgfältig fällt und nach dem Trocknen gut vermischt. Man gibt zu der h. verd. Lsg. der Chloride oder Nitrate h. verd. Oxalsäurelsg. in geringem, doch deutlichem Überschuß, wäscht durch Dekantieren mit h. W., bis die Waschfl. keine Spur Oxalsäure mehr aufweist und mit NH_3 keine Trübung gibt, trocknet auf dem Wasserbade und verreibt bis zur völligen Gleichmäßigkeit der Mischung im trockenen Mörser. Letzteres ist auch beim Sulfat-Verf. nötig. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 547). Ist große Genauigkeit erforderlich, so werden die Ceritoxyde vorher durch Alkalisulfat entfernt. Man kann auch die Oxalate mit einem bekannten Gew. Na_2WO_4 einfach verglühen. Die Ergebnisse sind sehr genau; doch muß Na_2WO_4 jedesmal besonders bereitet werden. GIBBS (550).

1. Synthese des Sulfats. — Ältere unvollständige Angaben bei BAHR u. BUNSEN (*Ann.* **137**, (1866) 21), P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 7; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 196), L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 6; *Ber.* **12**, (1879) 550; **13**, (1880) 1439). Man glüht das Oxalat in einem Porzellantiegel über dem Gebläse bis zum konstanten Gew., erhitzt unter Bedecken mit einem Trichter auf dem Wasserbade, bis das Oxyd durch den Wasserdampf langsam und vollständig gelöscht ist (sonst erleidet man beim Lösen leicht Verluste durch Verstäubung), setzt verd. HCl und nach völligem Lösen verd. H_2SO_4 in mäßigem Überschusse zu (in H_2SO_4 unmittelbar zu wenig löslich, es würde sich eine schützende Kruste bilden), konz. auf dem Wasserbade so weit wie möglich, wobei sich das Sulfat kristallinisch abscheidet, erhitzt [Näheres weiter unten] vorsichtig bis zur völligen Entwässerung und bis zum Ab-

rauchen der überschüssigen Schwefelsäure, wobei die Temp. zuerst auf 200° bis 220° gehalten, dann allmählich über 290° und schließlich bis auf etwa 350° gesteigert wird. Aus dem Verhältnis des so erhaltenen wasserfreien Sulfats zum Oxyd ber. sich das At.-Gew. G. Krüss (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 46). Fehlerquellen bei Best. der SO_4'' mit $BaCl_2$ und ihre Vermeidung bei P. Schützenberger (*Compt. rend.* **120**, (1895) 666). 0.2 g Oxyd genügen. Porzellantiegel sind, nachdem ihr Gew. zuerst etwas abgenommen hat, für viele Bestt. brauchbar. Krüss. Basische Nitrate führt man in Oxalate, diese in völlig alkalifreie Oxyde über, erhitzt auf helle Rotglut und bildet die Sulfate. P. Schützenberger (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1143).

Man befeuchtet das Oxyd aus einem Tropfglas vorsichtig mit W., gibt nach einiger Zeit verd. HCl hinzu und löst bei höchstens 90°, indem man die Spitze der Bunsenflamme 15 cm unter eine 5 mm dicke Eisenplatte bringt. Auf dieser steht der Tiegel in seinem ösenlosen Deckel, überdeckt von einem Trichter. Die Platte ist von drei Seiten mit Holzwänden umgeben. Bei derselben Temp. gibt man tropfenweise die verd. H_2SO_4 hinzu und erhitzt weiter bis zur Abscheidung des kristallinischen (Y-)Sulfats. Th. Postius (*Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1902**, 22). Man legt auf die Eisenplatte eine Asbestscheibe. A. Loose (*Studien über die selt. Erden aus der Cer- u. Yttergruppe, Dissert., München* **1892**, 13). Nach der Entfernung vom Wasserbade bringt man den Tiegel auf eine 5 mm dicke Eisenplatte, erhitzt zunächst mit einer kleinen Flamme, deren Spitze 4 cm von der Platte entfernt ist, dann in immer kleinerer Entfernung, bis nach 3 Stunden die Spitze die Platte erreicht. Nachdem das sichtbare Rauchen vorüber ist (5 Stdn.), wird der Ein- gegen einen Dreibrenner vertauscht. Doch darf die Eisenplatte niemals zur Glut kommen. (Das noch nicht abgerauchte Sulfat darf nicht offen stehen bleiben, weil es sonst durch Aufnahme von Feuchtigkeit zu blumenkohlartigen lockeren Massen wird, die wegen zu großer Oberfläche später schwer auf konstantes Gewicht zu bringen sind.) Nun bringt man den Tiegel 8 cm über eine freie, durch Schornstein geschützte Bunsenflamme, deren Länge von 3 cm nach 1 Stde. auf 4 cm erhöht wird und erhitzt so 4 bis 6 Stunden. Krüss. Nach B. des kristallinischen Sulfats wird durch Hochheben des Brenners die Temp. langsam auf 150° gesteigert, nach Verdampfen von W. und HCl durch einen Dreibrenner auf etwa 300° erhitzt und nach dem Aufhören der sichtbaren SO_3-Entw. noch 4 bis 6 Stdn. auf 350° bis 370°. Postius. Bei $Y_2(SO_4)_3$ erhitzt man den Abdampfrückstand vom Wasserbade im Al-Block bis gegen 300° und dann im elektrischen Ofen auf 470° bis 500° bis zur Gewichtskonstanz. J. Wuorinen (*Über die Reindarst. u. das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 31); R. J. Meyer u. J. Wuorinen (*Z. anorg. Chem.* **801**, (1913) 24). Nach einstündigem Erkalten im Exsikkator wägt man, erhitzt abermals 6 Stunden [bei $Y_2(SO_4)_3$ nach Postius nur 2 Stunden, weil sonst Zers. eintritt] und wägt wieder, wobei man die bei der ersten Wägung ermittelten Gewichte oder etwas weniger auf die Wage legt, bevor man das Sulfat aus dem P_2O_5-Exsikkator nimmt. Mehr als zwei, bei größeren Mengen vier Wägungen sind nicht nötig. Krüss.

Bei 6 Bestt. schwankte das At.-Gew. des Y zwischen 88.42 und 88.26, eine Best. ergab 88.68. Postius. $Di_2(SO_4)_3$ ist nicht zur Gewichtskonstanz zu bringen. G. H. Bailey (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 676). $Ce_2(SO_4)_3$ wird in den Dämpfen von S (440°) entsäuert. B. Brauner (*Monatsh.* **6**, (1885) 785; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **92**, (1886) 824). Entfernt man überschüssige H_2SO_4 dadurch, daß man die Lsg. zwei- oder dreimal mit A. fällt, wieder löst und verdampft, so erhält man, selbst bei 85°, von den Hydraten des Cerosulfats nur $Ce_2(SO_4)_3, 8 H_2O$. Dieses gibt bei 250° quantitativ sein H_2O ab. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1300). Die letzten Mengen H_2O werden erst bei 600° bis 650° abgegeben. Bald nach völliger Entwässerung beginnt die Zers. B. Brauner (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 233, 236). S. a. B. Brauner u. A. Batěk (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 112). $La_2(SO_4)_3$ enthält selbst über 500° noch saures Sulfat. Daher sind alle Aeq.-Bestt. nach der Sulfatmethode mit einem Fehler bis zu —0.8 einer Einheit behaftet. Die starke Hygroskopizität bedingt noch eine Korrektur von + 0.2 bis 0.3. B. Brauner u. F. Pavlíček (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 63; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1243). Vgl. a. B. Brauner (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 317). Nach hinreichend starkem Glühen ist weder saures noch basisches Sulfat vorhanden. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **28**, (1902) 23). Erhitzt man nur auf 360°, so erhält man bei La, Di und selbst Y Fehler bis 1% wegen Ggw. von saurem Sulfat. Man muß die Temp. auf 450° bis 500° steigern. Zers. erfolgt, selbst bei $Yb_2(SO_4)_3$ nicht. Man setzt den 4 cm hohen und 3 cm weiten Tiegel, der das Sulfat enthält, 1.5 cm über den Boden eines 8 cm

hohen und 7 cm weiten und erhitzt mit einem Bunsenbrenner. W. WILD (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 191). Gewichtskonstanz wird für die Sulfate des La, Sm, Y, Er, Yb erst bei 450° erreicht. Man erhitzt das Sulfat, nachdem H_2SO_4 im Luftbade bei 360° abgeraucht ist, im elektrischen Tiegelofen im Schälchen der Mikrowage auf 450° eine Stunde, wägt auf der letzteren nach dem Erkalten im Exsikkator und wiederholt das Erhitzen bis zum konstanten Gew. Wegen der Hygroskopizität des Sulfats muß man die Gewichtszunahme (in Skalenteilen) $^1/_2$, $1^1/_2$ und 2 Min. nach dem Herausnehmen aus dem Ofen feststellen und die gef. Werte danach auf den Zeitanfangspunkt extrapolieren. O. BRILL (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 464 [II]). [Über die Mikrowage s. NERNST u. RIESENFELD (*Ber.* **36**, (1903) 2086), über zweckmäßige Ausgestaltung und Benutzung O. BRILL (*Ber.* **38**, (1905) 140 [I]).] In der Y-Gruppe scheint der größte Fehler, der durch die Ggw. von saurem Sulfat hervorgerufen werden kann, etwa 0.3 einer Einheit zu sein. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 420).

Das Verf. ist zu zeitraubend. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 212). Es liefert bei Er keine brauchbaren Ergebnisse, wohl weil das Sulfat sehr hygroskopisch und verhältnismäßig leicht zersetzlich ist, L. ARNOLD (*Beiträge zur Kenntnis des Er, Dissert., Erlangen* **1905**, 55); gibt bei Y [s. dieses] zu leicht Unstimmigkeiten. B. SM. HOPKINS u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2337). Das Verf. ist sicherer als die Zers. des Sulfats bei stark basischen Elementen (La, Pr, Nd, Y) oder diese vorwiegend enthaltenen Gemischen, wenn man deren Sulfate nicht im elektrischen Ofen (bei 1200° bis 1300°) zers. kann. Vierwertige Elemente müssen abwesend sein. R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der selt. Erden*, Stuttgart **1912**, 216). — Wahrscheinlich kommt man bequemer und in kürzerer Zeit durch Erhitzen des Gemischs der Oxyde mit $(NH_4)_2SO_4$ im Porzellantiegel in der Muffel [S. 397] zum Ziel. GIBBS (547).

2. Zersetzung des Sulfats. — [Vgl. L. F. NILSON u. O. PETTERSSON (*Ber.* **13**, (1880) 1441, 1453) und den App. von G. H. BAILEY (*J. Chem. Soc.* **51**, 676; *J. B.* **1887**, 52), in dem er für Di keine zuverlässigen Zahlen erhalten konnte.] Man entwässert zunächst das Sulfat im S-Dampfe. [Vgl. a. vorher und bei $Ce_2(SO_4)_3$.] Man bedeckt ein 18 cm langes und 7 cm weites sehr dünnwandiges Becherglas mit Asbestpappe (mit Pappe, die mit Alaun, Wasserglas oder Natriumwolframat durchtränkt ist), setzt in ein 4 cm weites rundes Loch in der Mitte ein 20 cm langes dünnwandiges Reagierglas ein, das 4 cm vom Boden des Becherglases entfernt bleibt, hängt das Becherglas in ein Drahtdreieck und stützt seinen Boden durch ein dünnes Drahtnetz, umgibt es mit einem 12 cm hohen und 11 cm weiten Glaszylinder (Becherglas mit abgesprengtem Boden), bedeckt diesen mit einem quadratischen Stück Asbestpappe oder Kupferblech von 15 cm Seitenlänge, das das obere Drittel des durch eine Öffnung hindurchgehenden inneren Becherglases vor zu starkem Erhitzen schützt, bringt auf den Boden des Reagierglases einen Platintiegel mit dem gepulverten wasserhaltigen Sulfat ($Ce_2(SO_4)_3$), der in einer Öse aus dünnem Platindraht sitzt und durch dessen über den Rand des Reagierglases gebogenes Ende festgehalten wird, schm. auf dem Boden des inneren Becherglases 50 g S und erhitzt ihn allmählich zum Sieden, sodaß der untere Teil des Reagierglases von S-Dampf umgeben ist, während dieser an den oberen Wänden des Becherglases kondensiert wird, setzt das Erhitzen bei offenem Reagierglase fort, bis sich kein Wasser mehr auf einem über seine Öffnung gestülpten Becherglase kondensiert, bedeckt nun die Öffnung mit einem Porzellandeckel und erhitzt unter einmaligem Umrühren des Salzes (nach 1 Stde.) bis zum konstanten Gew. (2 Stdn.). Das im Exsikkator über P_2O_5 erkaltete wasserfreie Sulfat wird gewogen und im doppelten Platintiegel im Fletcher'schen Gebläseofen mit kaum sichtbarer kurzer, zischender Flamme (10 bis 15 Min. lang) erhitzt, bis keine SO_3-Dämpfe mehr entweichen. B. BRAUNER (*Monatsh.* **6**, (1885) 785; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **92**, (1886) 824). [1886 ist das Jahr des Drucks des Bandes, 1885 das der Sitzung.]) So kann aus reinem $Ce_2(SO_4)_3$ kein konstantes At.-Gew. erhalten werden. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **120**,

(1895) 667; *Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 642). Vorsichtsmaßregeln beim Wägen sind nötig. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 218). [S. a. weiter unten.]

Man gibt in einer Platinschale zu der Nitrat-Lsg. der seltenen Erdmetalle H_2SO_4 in geringem Überschuß und erhitzt gelinde und vorsichtig über einem Kranzbrenner, damit die ausgeschiedene saure Sulfate enthaltende Fl. nicht stößt, bis zur Entfernung des W. und der HNO_3, und dann unter Umwenden mit einem Platinspatel stärker, bis sich keine SO_3-Dämpfe mehr entwickeln. Dabei muß der Boden der Schale in einem dunkeln Raume dunkel bleiben. Die letzten Spuren freier H_2SO_4 werden durch mehrstündiges Erhitzen in tarierten Röhren in Muffeln, die von S-Dämpfen umspült werden, entfernt. Drei kleine Eisenmuffeln befinden sich z. B. seitlich in einer längs der Achse mit Schornstein versehenen Flasche, wie sie zum Verschicken von Hg dient. Die Flasche wird mit mehreren Tafeln Asbestpapier umgeben, zwischen die Asbestwolle kommt, und wird in einem großen Gasofen, der mit Ziegeln eingebaut ist, erhitzt. Die tarierte Röhre umgibt ein beiderseits offenes gläsernes Schutzrohr. Durch einen schmalen, an einem Ende umgefalteten Streifen Blattgold kann man das äußere Rohr mit der Sulfatröhre aus der Muffel entfernen und zugleich die Sulfatröhre schnell in einen P_2O_5-Exsikkator einführen. Bei genauen Verss. durchsetzt die Hg-Flasche in der Richtung der Achse ein Eisenrohr, durch das man trockne Luft schicken kann. Nach dem Abkühlen der Röhre im Exsikkator wird sie mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen und in mehrstündigen Zwischenräumen gewogen, bis sich ihr Gew. nicht mehr ändert. Zehnstündiges Erhitzen genügt. (Die Wage gestattete die genaue Ablesung von 0.1 mg.) Man schüttet das Sulfat aus der Röhre in einen kleinen vorher gewogenen Platintiegel, wägt die Röhre zurück, bringt den Tiegel mit P g Sulfat in einen größeren, schließt diesen, erhitzt im Gebläseofen (von Forquignon) auf Weißglut 40 Minuten (im allgemeinen genügen 20), läßt im P_2O_5-Exsikkator erkalten und wägt (p g Oxyd). So erhält man nach der Formel $A = [144\,p - 24\,P] : [P - p]$ das At.-Gew., selbst wenn es hoch ist, mit einer Annäherung bis unter eine Einheit. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 216). Erst bei 1500° wird ein völlig von SO_3 freies CeO_2 erhalten. Die Methode ist weniger genau als die Best. des H_2O-Gehalts [s. S. 404 unten]. WYROUBOFF u. VERNEUIL. Man glüht in Schälchen der Mikrowage bei 1100° bis 1200°. BRILL (II). Da die quantitative Arbeit erst bei der Überführung des bis zum unveränderlichen Gew. gewogenen Sulfats in das Oxyd beginnt, ist die Methode bequemer und schneller als die synthetische. MEYER u. HAUSER (219).

γ^2) *Die maßanalytischen Methoden.* 1. Permanganatverfahren. — Man löst das Oxalat (von Ce, La, Di) in verd. H_2SO_4 bei 60° bis 70° und titriert C_2O_4'' mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rötung. F. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges.* **1882**; *C.-B.* **1883**, 312). Für Ce im wesentlichen ebenso schon früher beschrieben von F. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges., 20. Dez.* **1878** u. *4. Juli* **1879**; *Chem. N.* **41**, (1880) 31; *Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 194; *J. B.* **1878**, 1059; **1879**, 1044; **1880**, 1178). Vgl. a. BROWNING u. LYNCH (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 305) und [At.-Gew. des Pr] C. VON SCHÉELE (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 320). Man erhitzt 0.5 bis 1 g Oxalat aus dem gut verriebenen Gemenge, das erhalten ist durch langsames Zufügen einer h. verd. Oxalsäurelsg. in kleinem, aber sicherem Überschuß zu der h. verd. Lsg. der Chloride oder Nitrate und sorgfältiges Waschen mit h. W. durch Dekantieren, bis das Filtrat oxalsäurefrei ist und mit NH_3 keine Trübung gibt, gelinde, bis der größere Teil des W. und des CO_2 ausgetrieben ist, dann 15 bis 20 Min. auf volle Rotglut vor dem Gebläse bis zum gleich bleibenden Gew., wobei der Tiegel nur teilweise bedeckt wird, damit die Luft frei zutreten kann, und wägt R_2O_3. Der durch das Entstehen geringer Mengen höherer Oxyde bewirkte Fehler kann gewöhnlich vernachlässigt werden. Sonst müssen die Ceritoxyde vor Best. des At.-Gew. der andern Erdmetalle durch K_2SO_4 oder Na_2SO_4 entfernt werden. Andererseits löst man 0.3 bis 0.4 g Oxalat in 20 ccm W. und 30 ccm verd. (1 : 6 Vol.) H_2SO_4 durch gelindes Erwärmen und titriert

C_2O_4'' mit $KMnO_4$. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 548). Die Methode eignet sich zur Best. des At.-Gew. des Cers. B. Brauner (*Chem. N.* **71**, (1895) 233). Sie ist zur Verfolgung der fortschreitenden Trennung in der Y-Gruppe ebenso zuverlässig wie das alkalimetrische Verf., langsamer, aber allgemeiner anwendbar. E. W. Engle (*Thesis, Univ. Illinois*); E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 57). Die Ergebnisse gestatten zwar den Fortschritt der Trennung zu verfolgen, sind aber bei weitem nicht genau und weichen sowohl je nach den Fällungsbedingungen, ja selbst unter gleichen Umständen von einander ab. L. M. Dennis u. B. Dales (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 418). Das Verf. ist zur Ermittelung des Verhältnisses $R_2O_3 : C_2O_3$ (in der Y-Gruppe) gut geeignet, wenn man das Oxalat aus der sd. Lsg. von 1 g Nitrat oder weniger in 500 ccm durch verd. Oxalsäure-Lsg. fällt. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 577). [Über das Mitfallen von Oxalaten des NH_4, K und Na bei Fällung damit und dessen Verhinderung s. beim allgemeinen chemischen Verhalten der Verbb.] Man muß ein von Nitrat- oder Sulfatoxalat freies Oxalat, das durchweg homogen ist und beim Wägen weder W. anzieht noch verliert, erzeugen. Zu dem Zweck digeriert man den Nd. [der durch Eingießen von $Ce_2(SO_4)_3$-Filtraten in h. überschüssige Oxalsäure-Lsg. erhalten ist, B. Brauner (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 208)], von dem die Fl. dekantiert ist, längere Zeit mit überschüssiger Oxalsäure-Lsg. auf dem Wasserbade, wäscht gründlich mit k. W., filtriert ohne Berührung mit Papier, trocknet an der Luft [vor Staub geschützt, Brauner], mischt gründlich durch und entfernt die gröberen Teile durch Sieben durch ein feinmaschiges Platindrahtnetz, wobei das Prod. vor der Feuchtigkeit des Atems geschützt wird. Man bestimmt in einem Teile des Oxalats CeO_2 durch sehr vorsichtiges Erhitzen des Tiegeldeckels [damit keine Verstäubung eintritt, Brauner (209); es findet Verglühen zu einer CeO_3 enthaltenden dunkelgelben M. statt] und darauf folgendes Glühen über dem Gebläse und in einem andern Teile C_2O_4'' in der Lsg. in 12%ig. H_2SO_4 bei 60° durch $n/_{10}$.$KMnO_4$. Zunächst wird nur C_2O_3 oxydiert. Als Endpunkt der Rk. wird die Rosafärbung der Lsg. angenommen. Sie macht schnell einem schwachen Gelb (Cerisalz) Platz, das durch mehr $KMnO_4$ stärker wird. Zur Kontrolle wird mit $n/_{10}$. oder schwächerem ($n/_{100}$.) $KMnO_4$ bis auf einen schwachen gelbgrünen Ton zurücktitriert [oder auf diesen von vornherein titriert, Brauner (210)]. B. Brauner u. A. Batěk (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 113). [Über Vorsichtsmaßregeln beim Wägen, die bei sehr genauen At.-Gew.-Bestt. in Betracht kommen, s. Brauner (208).] Bei sehr genauen Titrationen entstehen bedeutende Fehler dadurch, daß in geheizten Zimmern die oberen Schichten der in den Büretten befindlichen Lsgg. eine höhere Temp. als die unteren besitzen können. Man löst deshalb jedesmal festes $KMnO_4$. [Einzelheiten im Original.] Brauner (209). — Zurücktitrieren der überschüssigen Oxalsäure: Zur annähernden Best. des At.-Gew. (gegen die Sulfat-Methode um $^1/_{17}$ zu hohe Werte) löst man die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in HCl, dampft ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, verd. auf 1 l, fällt aliquote Teile mit Oxalsäure im Überschuß und titriert letzteren nach Abfiltrieren des Nd. mit $KMnO_4$ zurück. A. Loose (*Studien über die selt. Erden aus der Cer- und Yttergruppe, Dissert., München* **1892**, 27); G. Krüss u. A. Loose (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 161). Die Methode ist unbrauchbar, weil für die stets normale Zus. des Nd. keine Gewähr besteht, und weil er in der frei werdenden Säure mehr oder minder l. ist. Meyer u. Hauser (226). — Man wägt (bei Y) eine Probe Oxalat in einen kleinen Erlenmeyer, eine zweite von gleicher Zus. in einen Platintiegel ein, verglüht die zweite und bestimmt den Gehalt von Oxyd im Oxalat, löst die erste in einem kleinen Überschuß verd. H_2SO_4 und titriert Oxalsäure mit $^1/_{20}$ n.$KMnO_4$, ber. den Prozentgehalt von C_2O_4 im Oxalat und bestimmt das At.-Gew. nach $x + 24 : 108 = \%$ Oxyd : % C_2O_4. Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein, wenn sie auch zu niedrig sind. Zur Kontrolle ist das Verf. der KOH-Titration vorzuziehen. Hopkins u. Balke.

2. Alkalimetrische Methoden. — Man löst das Oxyd (0.1 g), das durch starkes Glühen des aus h. saurer Lsg. mit Oxalsäure gefällten fein verteilten Oxalats erhalten ist, in abgemessener Menge (30 bis 40 ccm) $n/_{10}$. h. H_2SO_4, fügt über-

schüssige $K_2C_2O_4$-Lsg. (5 ccm von der Konz. 1 : 5) zu und titriert mit $n/_{10}$.NaOH unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Sind m g Substanz angewendet und n ccm $n/_{10}$. H_2SO_4 verbraucht worden, so ist das At.-Gew. [30000 × m/n] — 24. Abweichungen gegen die Sulfat-Methode höchstens 0.3 Einheiten. W. WILD (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 194). Phenolphthalein ist nicht verwendbar. Der Nd. kann leicht $K_2C_2O_4$ mitreißen. MEYER u. HAUSER (226). Gegen das Verf. dürfte kaum etwas einzuwenden sein, außer daß eine Komplikation durch Einführung eines neuen Körpers ($K_2C_2O_4$) erfolgt. Die geringe Abweichung ist nur durch Ausgleich mehrerer Fehler zu erklären. Schon die Wägung kann Abweichungen von $1^1/_2$ Einheiten ergeben. FEIT u. PRZIBYLLA. Das Verf. liefert bei Y schnell befriedigende Ergebnisse, obgleich ein scharfer Endpunkt wegen der Ggw. des Erd-Nd. in der sauren Lsg. schwierig zu erzielen ist. HOPKINS u. BALKE. — Man löst von Oxyd, das bis zum unveränderlichen Gew. geglüht ist, so viel, daß 18 ccm $n/_2$. H_2SO_4 gesättigt werden können (bei At.-Gew. 144 etwa 0.5 g), nachdem es in einem Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas mit etwas W. befeuchtet ist, in einer genau gemessenen Menge überschüssiger (etwa 19.5 ccm) $n/_2$. H_2SO_4, läßt abkühlen, fügt Methyl- oder Aethylorange zu, läßt $n/_{10}$.NaOH bis zur alkal. Rk. einlaufen, setzt so viel Säure hinzu, daß im ganzen 20 ccm verbraucht sind, und titriert sorgfältig bis zu eben eintretender alkal. Rk. Die größte zu erwartende Abweichung im At.-Gew. beträgt bei dem äußerst bequemen Verf. 0.3 Einheiten. Für sehr genaue Bestt. wird die H_2SO_4 eingewogen. Das W. muß gegen den Indikator völlig neutral sein. Als Vergleichsfl. beim Titrieren nimmt man W., das dieselbe Menge des Indikators wie die zu prüfende Lsg. enthält. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 212). Das Verf. ist nicht neu. BRAUNER bei FEIT u. PRZIBYLLA. Es ist bei den dreiwertigen Elementen der viel schwerfälligeren Sulfatmethode vorzuziehen. Der Endpunkt der Titration wird um so weniger scharf, je stärker negativ das Erdgemisch ist. Beim Sc versagt das Verf. vollständig. MEYER u. HAUSER (227). Die Methode liefert im Vergleiche mit dem gravimetrischen Verf. umso genauere Ergebnisse, je stärker basisch das Erdgemisch ist. Bei weniger basischen Oxyden (Er, Sc) scheint die hydrolytische Spaltung des Sulfats zu Fehlern zu führen. J. WUORINEN (*Über die Reindarst. und das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 30); R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 28). Man löst etwa 0.2 g Oxyd in h. 0.1n. H_2SO_4, fällt durch überschüssige 0.5n. oder 0.2n. $K_2C_2O_4$-Lsg., kocht, filtriert das Oxalat ab, wenn seine Farbe die Indikatorfärbung beeinträchtigen könnte, kühlt ab, setzt Phenolphthalein zu und titriert die überschüssige H_2SO_4 mit 0.1n. NaOH zurück. Das Verf. ist schneller als die $KMnO_4$-Methode, aber vielleicht nicht so allgemein anwendbar. H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 639); ENGLE u. BALKE.

G. *Trennung der Elemente der Ceriterden von denen der Ytteriterden.*

Vgl. die Angaben über die allgemeinen Eigenschaften der Verbb. im Abschnitt M. — Am gebräuchlichsten ist die Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Alkalidoppelsulfate. [S. Verff. 8.] Sind sehr wenig Ytteriterden vorhanden, wie im Cerit, so scheidet man vorteilhafter zunächst Ce (z. B. als Ammoniumdoppelhydrat) und La (z. B. mit MgO) ab. L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 31).

1. Die *Hydroxyde* [oder basisch. Salze?], die zur Trennung geeignet sind, können durch fraktionierte *Elektrolyse* neutraler Salz-Lsgg. erzeugt werden. So läßt sich Nd von Y und Er trennen. [Näheres bei den Trennungen in der Ytterit-Gruppe, Abschnitt J.] L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1975; *Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 342).

2. *Nitrate.* — Die Löslichkeit nimmt von La bis Gd ab und steigt dann wieder in der Y-Gruppe. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **131**, (1900) 343). Diese

Schwerlöslichkeit des $Gd(NO_3)_3$ erlaubt eine sehr gute Trennung vom Sm und Neodym. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 196). Die HNO_3-Lsg. der Nitrate ist in manchen Fällen zur Trennung geeignet. [S. JAMES S. 411, unten.] Konz. $Di(NO_3)_3$-Lsg. gibt mit viel A. einen Nd., der nach wiederholtem Lösen und Fällen mit A. das Nitrat einer farblosen Erde, vielleicht eines Gemisches von Sc und Y, darstellt. G. KRÜSS u. K. BRÖCKELMANN (*Ann.* **265**, 24; *J. B.* **1891**, 508).

3. *Basische Nitrate auf trockenem Wege.* — Glüht man die nach der Oxydation der Ceritoxyde mit MgO [s. bei der Trennung der Ceritmetalle] erhaltenen Nitrate, bis die M. durch teilweise Zers. braun geworden ist, und behandelt mit viel sd. W., das wenig HNO_3 enthält, so bleibt das meiste Ce^{IV} als basisches Nitrat zurück. C. CZUDNOWICZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 17). Das fraktionierte Erhitzen der Nitrate belästigt und liefert bei der Trennung des Di vom Er ungenaue Ergebnisse, weil die ganze Schmelze nicht auf gleichmäßige Temp. gebracht werden kann. KRÜSS. — Näheres im Abschnitt J.

4. *Basische Fällung mit Ammoniak.* — Man setzt zu 20 l verd. Nitrat-Lsg. (aus Gadolinit; neutral) 2 l verd. NH_3 (mit 100 ccm NH_3, D. 0.91) unter heftigem Rühren, dekantiert, wäscht, engt die Fl. auf 20 l ein, fällt wieder mit NH_3 usw., vereinigt die ersten an Er reichsten Ndd., löst in HNO_3 und fällt weiter fraktioniert. So wird einerseits Er erhalten, das von Ho, Tu, Sc, Yb und Ce, andererseits Di, das von La, Sm, Y und Tb begleitet ist. G. KRÜSS (*Ann.* **265**, (1891) 8). Sehr verd. NH_3 fällt aus den Lsgg. unreiner Gadolinerde erst an Sm angereicherte Ndd., zuletzt Di-haltige, vorher Gd (noch unrein). LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 394). Man tropft in schwach saure 10%ige lebhaft gerührte Chlorid-Lsg. langsam sehr verd. NH_3 (in 1 Stunde 1 l mit 30 ccm 10%ig.). In neutraler Lsg. erhält man Klumpen, die nur schwer und durch großen Säureüberschuß gel. werden können. Im Sommer wird mit Eis gekühlt, da in der Wärme basische Salze fallen, welche die Trennung verzögern oder unmöglich machen. Noch längere Zeit nach dem Neutralisieren entsteht kein Nd. Ist nach wiederholtem Fraktionieren beim Ausgange von ceritarmem Material (aus Xenotim oder von käuflicher Yttria) die Lauge farblos geworden und zeigt die Er-Linie nur noch schwach, so dekantiert man von dem schwach rosenroten Nd., nutscht ab und verwandelt Nd. und Lauge in das Oxalat und dann in das Oxyd. Das Gelbe des Nd. enthält Er und etwas Di, das Gelbstichig-Weiße aus der Lauge die Hauptmenge des Y, fast sämtliches Di und etwas Erbium. K. TH. POSTIUS (*Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1902**, 10). [Weiteres über solche fraktionierte Fällungen im Abschnitt J.]. Zuweilen zur Vorbehandlung vor der Trennung mit K_2SO_4 geeignet. Man versetzt die Lsg., die aus der Schmelze von 105 g Fergusonit mit 400 g $KHSO_4$ durch Eiswasser und Waschen mit k. W., bis NH_3 keinen Ndd. mehr gibt, erhalten worden ist, mit NH_3, löst den Nd. in HNO_3, erhitzt mehrere Tage unter Ersatz des verdampfenden W., filtriert die Oxyde ab, neutralisiert das Filtrat, fällt mit Oxalsäure, verglüht und fügt zur HCl-Lsg. K_2SO_4. R. C. BENNER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 53).

5. *Basische Nitrate auf nassem Wege nach dem „Oxydverfahren".* — Setzt man die aufgeschwemmten Erdmetalloxyde, die aus den Oxalaten des Gadolinits dnrch Rösten erhalten sind, zu der sd. Lsg. der Nitrate, so fällt sofort beim Erkalten ein reichlicher Nd. von yttriumhaltigem basischen Erbiumnitrat. Die Oxyde werden mit W. zu einem Brei angerührt und unter Schütteln in eine ungenügende Menge HNO_3 eingetragen. Man wiederholt dies mehrmals, bis die Fl., in der überschüssige Oxyde in reichlicher Menge verteilt sind, kochend heiß und statt gelb graurötlich geworden ist, läßt erkalten, versetzt nach und nach unter Rühren mit so viel konz. HNO_3, daß die Farbe in eine rötliche übergeht, wobei die HNO_3 Oxyde, Carbonate, basische Cerverbb. und auch Spu-

ren Fe löst, gießt die Mutterlauge fast völlig von dem rosafarbenen Nd. ab, nachdem sich dieser nach kurzer Zeit in eine kompakte M. verwandelt hat, fügt zum Rückstand A., in dem sich die Nitrate, nicht aber die basischen Salze lösen, und wäscht auf dem Saugfilter mit A. nach. Vorteilhaft wird jetzt auch die Mutterlauge von Ce befreit. [Die Abscheidung der letzten Reste wird durch $KMnO_4$ begünstigt. C. R. Böhm (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1131).] Erhitzt man die Nitrat-Lsg. in einer Platinschale so lange, bis die Trübung nicht mehr zunimmt, läßt dann unter Umrühren und Eintauchen in k. W. schnell erkalten, übergießt mit sd. und kocht, bis die größeren Teile gel. sind, so sind die Erden völlig, nebst den noch anhaftenden kleinen Mengen Fe, als unl. Ndd. in der Fl. enthalten. Dieser Nd. darf keine nadelförmigen Kriställchen enthalten. Ist dies der Fall, so wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt. Man kocht die ziemlich konz. Nitrat-Lsg. in der Platinschale, gießt nach Entfernung der Flamme den gut verriebenen nicht zu dickflüssigen Brei der Oxyde ein, rührt sofort lebhaft um, bis die von den Oxyden gelb gefärbte Fl. wieder rötlich geworden ist, kocht die trübe Fl. kurz auf und behandelt den Nd. wie oben weiter. Am besten wird etwa der zehnte Teil der in der Fl. enthaltenen Nitrate in Form der Oxyde zugesetzt. Werden die Oxyde zur sd. Fl. gegeben, so ist das Absetzen von Krusten auf dem Boden der Schale unvermeidlich. Nach 5 bis 6 Arbeitsgängen sind die Ytteriterden so gut wie vollständig der Mutterlauge entzogen. Die konz. Lösung der basischen Nitrate läßt kaum mehr eine Spur des Di-Spektrums erkennen. Die zuerst gewonnenen Fraktionen sind schwach rosafarben, die zuletzt erhaltenen rein weiß. Erstere weisen die Hauptmenge des Er, Yb und Sc, letztere die des Y und Tb auf. C. Auer von Welsbach (*Monatsh.* **4**, 635; *J. B.* **1883**, 357). [Fortsetzung der Methode, über die Einzelheiten bei der Trennung der Cerit- und bei derjenigen der Ytteritmetalle folgen, s. bei der Trennung der letzteren. Über die Ausführung s. a. bei den Trennungen der Ceritelementen unter H, b, β) und H, c^2, β).] Nach dem Verf. läßt sich aus einem Nd-Präparat ein Teil der Y- und der Er-Metalle ziemlich schnell entfernen. W. Muthmann u. L. Weiss (*Ann.* **331**, (1903) 3). Will man die Ndd. durch Alkalilauge zers. und in Chloride verwandeln, so können hinreichende Mengen Nitrat unzers. bleiben. G. P. Drossbach (*Ber.* **35**, (1902) 1486). In den Y enthaltenden Mutterlaugen reichert sich Di an, das in Spuren bei der ersten Scheidung des Gadolinits durch K_2SO_4 den Ytteritoxyden beigemengt blieb. A. Bettendorff (*Ann.* **352**, (1907) 98). Erzeugt man entsprechend durch Einw. von HNO_3 auf das Oxydgemenge verschieden stark basische Salze, so darf man zur Trennung der Ytterit- von den Ceritelementen die Rk. nur so weit führen, daß die basischen und nicht die überbasischen Salze (Nitrate) entstehen, weil erstere sich unter allen Verhältnissen reichlicher und leichter bilden, sich vom Ce befreien lassen und weil sie unter gleichen Umständen bei Di und La für sich nicht erhalten werden können, während die überbasischen Salze sich leicht bilden würden. C. Auer von Welsbach (*Monatsh.* **5**, 512; *J. B.* **1884**, 392). [S. a. unter 7^b.]

6. *Doppelnitrate.* — Die Löslichkeiten [s. a. im Abschnitt M.] nehmen für die NH_4-Doppelnitrate in der Reihe La, Ce^{III}, Pr, Nd, Sm und Y-Metalle; für die Mg-Doppelnitrate in der Reihenfolge: La, Pr, Nd, Mg (überschüssig), Sm, Er, Gd, Y-Metalle zu. [Über die Anwendung zur Scheidung s. im Abschnitt H, b, ζ) und besonders H, c^1, α).] Auch von andern Doppelnitraten sind die des Gd. sll. Urbain (III). [Die Doppelnitrate mit NH_4 und Na sind ausschließlich zu Trennungen in der Ceritgruppe [s. diese] verwendbar.]

6^a. Die fraktionierte Krist. der *Ammoniumdoppelnitrate* ergibt Trennung in der Reihenfolge: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Y. Zeigt das Absorptionsspektrum der am meisten l. Fraktion die Abwesenheit von Pr, so ist auch Ce nicht mehr neben La zugegen. G. P. Baxter, M. Tani u. H. C. Chapin (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1080).

6b. Aus dem Gemenge mit Tb-Elementen läßt sich Nd zum größten Teil durch fraktionierte Kristallisation der *Natriumdoppelnitrate* abscheiden. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 220 [III]).

6c. Aus den Lsgg. der *Magnesiumdoppelnitrate* $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ krist. nacheinander: Nd, überschüssiges Mg, Sm, Er, Gd, Y und sonstige Metalle der Gruppe. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 15). Sm steht in der Mitte zwischen La, Ce, Pr, Nd mit wl. und Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Tu, Lu, Ct mit ll. Doppelsalzen. O. J. STEWART u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2605). Man läßt [vgl. a. die Vorschriften unter H. und J.] die Mg-Doppelnitrate, die aus den unl. Na-Doppelsulfaten von Y-Mineral, den Oxyden des Sm und Gd aus Monazit und den ll. K-Doppelsulfaten aus Monazit gewonnen sind, und die Ce als Ceroverb. enthalten, kristallisieren. Ist dies infolge von Verunreinigungen schwierig, so fällt man die verd. Lsg. mit Oxalsäure, filtriert, wäscht, glüht, führt unter Benutzung von reinem MgO und 30%ig. HNO_3 in Mg-Doppelnitrate über. Nach kurzer Zeit erhält man in den wl. Teilen Nd, La, Ce und Pr, in den mittleren (schwach gelb) Sm, in den ll. Gd mit Er, das sehr schwach fleischrot färbt. C. JAMES u. J. E. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1363). Vom Sm lassen sich Er und Y durch die leichtere Löslichkeit ihrer Mg-Doppelnitrate in verhältnismäßig kurzer Zeit (2 Wochen) trennen, wenn man wie bei der Reindarst. des Sm [s. Abschnitt H, c², δ)] verfährt. MUTHMANN u. WEISS (16). Das Verf. ist besonders zur Trennung des Pr und La vom Nd, Sm und den Yttererden geeignet. [S. a. Abschnitt H.] Nach etwa 600 Kristallisationen war die größte Menge in jener Art geschieden; die Mittelfraktionen enthielten fast reine Nd-Verbb. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 191). Es lassen sich schnell La, Ce, Pr und Nd von Sm, Eu, Gd und Tb trennen. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 274).

Das Verf. ist das beste zum rohen Aufspalten des aus Monazitsand erhaltenen Gemenges der Oxyde von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd und Ytteritmetallen. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 41). Man behandelt die Lsg. der Monaziterden mit weniger K_2SO_4 [vgl. Verf. 8a.] als zur vollständigen Fällung der Ceritmetalle nötig ist, wobei der größere Teil des Sm und Gd in Lsg. bleibt, setzt zum Filtrat Oxalsäure, verglüht zu Oxyden, löst in konz. HNO_3, kocht zur Reduktion des Ce^{IV} mit etwas Oxalatgemisch, filtriert die w. und verd. Lsg. durch Leinwand, ebenso die verd. Lsg. von geglühtem Magnesit in etwas weniger als der ber. Menge HNO_3, filtriert, dampft ein, bis beim Abkühlen etwa die Hälfte der festen Stoffe auskristallisiert, kristallisiert die wl. weißen oder grünlichen Doppelnitrate des La, Ce und Pr (mit Spuren Nd) zweimal aus HNO_3 enthaltendem W. um [weitere Trennung im Abschnitt H.], fraktioniert die Mutterlauge, wodurch tief amethystfarbene Kristalle von hauptsächlich Nd (mit Spuren Sm, Pr, Ce und La) erhalten werden, die man nach der Farbe (die tiefer gefärbten sind löslicher und reicher an Nd) anordnet, bis das Spektrum des Sm oder Eu kräftig wird. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 225); JAMES u. GRANT. Die schwer kristallisierenden Mutterlaugen enthalten Fe, Al und die Y-Metalle und zeigen ziemlich schwache Absorptionsbanden von Nd, stärkere von Sm, mittelstarke von Dy, Ho und Er sowie nicht deutlich die rote Tu-Bande. Man verd. zur Reinigung von Fe und Al diese Mutterlaugen, fällt mit sd. Oxalsäure, filtriert, wäscht, verglüht zu Oxyd, löst in HNO_3 und läßt zur Abscheidung des Sm die einfachen Nitrate fraktioniert aus HNO_3, D. 1.3, kristallisieren, wobei sich das Nd auf viele Fraktionen verteilt. Man erhält viel wl. Bestandteile, fast ausschließlich Sm, Gd und Nd. Das Absorptionsspektrum zeigt ersteres und letzteres. Aus der Stärke muß man auf eine Erde schließen,

die keine Absorptionsbanden gibt. Man findet kein Dy, Ho, Er und Tu. Vermutlich ging fast alles Eu und ein gut Teil Tb der ursprünglichen Erden zu diesen Nitraten. In den Mutterlaugen der wl. Nitrate findet man spektroskopisch starke Banden des Dy, Ho und Er, nur äußerst wenig Tu, geringe Mengen Nd und Sm und vielleicht einen verschwindenden Gehalt an Gd (Eu und Tb), der bei den Y-Metallen blieb. JAMES (235). Nachdem aus den oben genannten Mutterlaugen Fe und Al, die Y-Metalle und praktisch sämtliches Sm entfernt worden sind, nimmt man die Mg-Doppelnitrate wieder auf und fraktioniert, scheidet die am wenigsten l. Kristalle, sobald sie farblos oder grünlich werden, aus und entfernt von dem Ende der stärksten Löslichkeit das rohe Nd-Doppelsalz. JAMES u. GRANT. [Weiterbehandlung s. im Abschnitt J.] S. a. STEWART u. JAMES unter H, c^2, δ).

6^d. Die Mittelfraktionen, die bei der Kristallisation der Mg-Doppelnitrate entstehen, lassen sich vermeiden, wenn man das *Magnesiumwismutnitrat* zusetzt, das isomorph mit den ersteren Verbb. ist, und das sich durch seine Löslichkeit zwischen sie schiebt. So läßt sich die Sm-Gd-Gruppe durch fraktionierte Kristallisation schnell und vollständig trennen. G. URBAIN u. H. LACOMBE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 792). Hört man mit dem Fraktionieren auf, wenn sich zwischen den Sm und den Eu enthaltenden Anteilen die reine Bi-Verb. abscheidet, so ist spektroskopisch reines Sm zu erhalten. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 275). Bi tritt zwischen Gd mit den leichter l. Verbb. und Eu. [S. a. Abschnitt J.] Setzt man zu den Gd enthaltenden nicht kristallisierbaren Mutterlaugen der Mg-Doppelnitrate eine dem $Mg(NO_3)_2$ aeq. Menge $Bi(NO_3)_3$, so krist. das Gd- mit dem Bi-Salz aus. Man gelangt so zur Trennung des Gd von den eigentlichen Y-Metallen. Die Fraktionierung der Gd enthaltenden Bi-Verbb. führt zur Trennung der Cerit- von der Ytteritgruppe. $Mg_3Sm_2(NO_3)_{12}$ ist zl. in $MgBi(NO_3)_5$, sodaß es von den unl. Verbb. der dem Sm vorhergehenden seltenen Erdelemente getrennt werden kann. G. URBAIN u. H. LACOMBE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 84). Nach Vorreinigung durch die Mg-Doppelnitrate liefert die Krist. der Mg-Bi-Nitrate, die nur in stark konz. Lsgg. erfolgt, dann aber auch schnell beendigt ist, nach wenigen Fraktionen einerseits Sm, das frei von den übrigen Ceriterden ist und nur Spuren von Gd, Eu und Y enthält, andrerseits Eu, das nur noch durch Sm verunreinigt ist. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 195, 197). Für die Trennung von La und Y ist das Verf. [für analytische Zwecke] der K_2SO_4-Methode [s. unter 8.] überlegen, obgleich es weder nach Genauigkeit noch Leichtigkeit der Ausführung allen Wünschen entspricht. Man verdampft die Nitrat-Lsgg. (je 50 ccm mit je 0.16 g Oyxd) zur Trockne, behandelt mit konz. HNO_3 (25 ccm), die mit $MgBi(NO_3)_5$ gesättigt ist, fügt $MgBi(NO_3)_5$ (10 g) und $Mg(NO_3)_2$ (1 g) hinzu, erwärmt, rührt um, filtriert nach 24 Stunden, wäscht mit konz. HNO_3, die mit $MgBi(NO_3)_5$ gesättigt ist, aus, dampft das Y enthaltende Filtrat zur Trockne, nimmt mit k. W. (200 ccm) auf, fällt Bi mit H_2S aus, kocht diesen im Filtrat fort, neutralisiert fast mit NH_3, fällt mit Oxalsäure, glüht und behandelt den La-Nd. ebenso. Sind noch Ho, Dy usw. zugegen, so wird die Trennung von den leichter l. Y-Verbb. vollständiger. C. JAMES u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1173). Als unl. $K_{18}Sm_4(SO_4)_{15}$, $3H_2O$ von Gd getrenntes Sm, das noch Eu enthält, wird in stark salpetersaurer Nitratlsg. mit $Bi(NO_3)_3$ und $Mg(NO_3)_2$ fraktioniert krist. ERDMANN u. WIRTH (194). Das Verf. scheint zur Entfernung der Ceritmetalle aus Roh-Gd allen andern überlegen zu sein. Man löst das Oxyd (At.-Gew. 153.7) in überschüssiger HNO_3, fügt ein Drittel seines Gew. an MgO zu und einen Teil der Kristalle, die aus der Lsg. von 97 g $Bi(NO_3)_3,5H_2O$ in der Lsg. von 12 g MgO in HNO_3 beim Einengen angeschossen sind, und fraktioniert in 10 Reihen. Die Kopffraktionen enthalten, neben einem großen Teil des Bi, sämtliche Ceritmetalle. Die Laugen ergeben nach Fällen des Bi mit H_2S und der Erden mit Oxal-

säure ein schwach gelbes Oxyd vom At.-Gew. 156: Gd mit sehr geringen Mengen Tb und Yttrium. U. Müller (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 38); R. J. Meyer u. U. Müller (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 21).

6°. Die *Mangandoppelnitrate* [Näheres bei Verf. 4. unter H, c[1], *a*)] sind, außer zur Scheidung der Ceritmetalle untereinander, anwendbar, wenn man eine große Menge der Ceriterden von den Ytteriterden trennen will. Sind wenig Ceriterden zugegen, so ist z. B. Mn-Gd-Nitrat nicht mehr beständig, und es krist. in Ggw. der Ceriterden $Gd(NO_3)_3$. Führt man ein Gemisch von Cerit- und Samarskiterden vom At.-Gew. 125 in die Doppelnitrate über, so schießen diese aus der gesättigten Lsg. in HNO_3, D. 1.3, in himbeerroten großen Kristallen an. Dampft man (nötig bei Ggw. von viel Ytteriterden) nicht zu weit ein, um die B. eines nicht kristallisierenden Sirups zu vermeiden, so ist schon in der dritten Lauge das Di in der Hauptmenge entfernt (gelbliche, rosastichige Kristalle). Jetzt muß mit Mn-Bi-Nitrat angeimpft werden. Nach der 6. Reihe enthält die Endlauge fast kein Nd und Sm mehr. Man sammelt in etwa 15 Reihen die Endlaugen, stellt die Oxyde dar, erhitzt die verd. neutrale Nitratlsg. mit $(NH_4)_2S_2O_8$, saugt ab, fällt mit Oxalsäure, verglüht, löst in HNO_3, wobei die noch vorhandenen kleinen Mengen Mn fast völlig ungel. bleiben, fällt mit Oxalsäure und verglüht: hellgelbes Oxyd vom At.-Gew. 112; vorwiegend Y, etwas Erbinerden, Gd, Tb. Es scheint viel mehr Gd verloren zu gehen als bei der Fraktionierung der Acetate. U. Müller (35); R. J. Meyer u. U. Müller (19). Da sich übersättigte Lsgg. bilden, muß stets mit $Mn_3[Bi(NO_3)_6]_2$ geimpft werden. Zur Krist. eignen sich mit Tiegeldeckel bedeckte Jenaer Kolben. Die HNO_3 oxydiert Ce^{III} meist zu Ce^{IV} und bei starken Konzz. Mn öfter zu MnO_2. Diese Übelstände werden durch einige Tropfen H_2O_2 schnell beseitigt. A. Grünkraut (*Über die Glykolate der seltenen Erden, Dissert., Zürich* **1913**, 34).

7. *Sulfate.* — 7[a]. Zers. man die Sulfate durch Erhitzen, so erhält man steigende Basizität der Elemente in der Reihe: $Ce^{\cdots}$, Sc, Sm, Gd, Nd, Pr, Er, Yb, Y, La. [S. a. S. 398 und Abschnitt M.] M. Grünzweig (*Die Gesamttensionen der Sulfate einiger selt. Erden, Dissert., Darmstadt* **1913**, 12). [Anwendung zur Trennung von Pr und Nd s. bei der Scheidung der Ceritmetalle.] — 7[b]. Läßt man einen Teil der Lsg. von unreinem $La_2(SO_4)_3$ mit dem aus dem anderen Teil durch NH_3 gefällten, gewaschenen und noch feuchten Nd. in mäßiger Wärme unter häufigem Umrühren einige Tage stehen, so wird Di aus der Lsg. entfernt. Verfährt man ebenso mit unreinem $Di_2(SO_4)_3$, so wird La aus ihm gel. R. Hermann (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 386). 7[c]. Kocht man die kalt gesättigte Sulfat-Lsg., aus der sich SiO_2 und $Fe(OH)_3$ abgeschieden haben, so scheiden sich die Salze der Ceritmetalle ab. Man wäscht die Kristalle mit sd. W., löst in k. W. und kocht wieder. Marx (*Schw.* **52**, (1828) 481); Marignac (*Arch. phys. nat.* **8**, (1848) 265; *Ann.* **68**, (1848) 212); Bunsen (*Pogg.* **155**, (1875) 375); Wöhler (*Mineralanalyse*, Göttingen **1861**, 126); Beringer (*Ann.* **42**, (1842) 135). Die Methode ist nur vorteilhaft, wenn man den Anteil der Ceritverbb., der in der abgegossenen Fl. und im Waschwasser vorhanden ist, verloren geben will. Sonst ist sofortige Fällung mit Oxalsäure, Überführung in Nitrate oder Chloride und Fällung mit Natriumformiat vorzuziehen. H. Behrens (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 70). — 7[d]. Wird die aus feinst gemahlenem Monazit nach Aufschließen mit H_2SO_4 durch k. W. erhaltene Sulfatlauge nach Ausfraktionieren des Th sofort mit einem großen Überschuß konz. H_2SO_4 versetzt, so scheiden sich unter Erwärmen die Sulfate des La, Ce, Di großenteils aus, während die der engeren Er-Gruppe in Lsg. bleiben. Die ersteren werden durch teilweises

Neutralisieren mit Na_2CO_3 völlig abgetrennt, die Elemente der Er-Gruppe durch Oxalsäure gefällt. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **29**, (1896) 2452).

8. *Alkalidoppelsulfate.* — 8ª. Die Ceritalkalidoppelsulfate sind wl. in W. und besonders in gesättigter Alkalisulfat-Lsg. W. HISINGER u. J. BERZELIUS (*Afhandl. Fys.* **1**, (1803) 58; *Gehl.* **2**, (1804) 407); KLAPROTH (*Gehl.* **2**, (1804) 312). [Über die Löslichkeit s. a. bei den Verbb. im allgemeinen, Abschnitt M., und bei den einzelnen Doppelsalzen.] Dies erlaubt eine Trennung der Ce- von der Y-Gruppe. N. J. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 209; *Berz. J. B.* **16**, (1837) 101; *Pogg.* **43**, (1838) 106); WÖHLER (*Ann.* **51**, (1844) 468); W. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **37**, (1864) 352). Wäscht man die abgeschiedenen Doppelsalze mit k. gesättigter K_2SO_4-Lsg., bis das Filtrat durch NH_3 nicht mehr gefällt wird, so werden auch etwa vorhandene Gadolinit-erden entfernt. C. G. MOSANDER (*Förh. Skand. Naturf.* **1842**, 387; *Pogg.* **56**, (1842) 503; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 276); F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 337). Man kann durch gesättigte K_2SO_4-Lsg. die fast unl. Cerit- und Th-Verbb. von den wl. Terbin- und l. Ytterit-Verbb. scheiden. MARIGNAC; G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 194). Doch wird die Di-Verb. durch Ggw. von Ytterit-Verbb. löslicher. MARIGNAC; URBAIN (252). Der Nd. der Cerit-Verb. enthält Tb, selbst wenn die Lsg. inbezug auf seltene Erdmetalle verd. ist. URBAIN (232). Bei wochenlangem Stehen scheidet sich auch etwas Y als K-Doppelsulfat aus. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 107). Schüttelt man die konz. neutrale Sulfat-Lsg. anhaltend mit gesättigter K_2SO_4-Lsg., so fällt sofort Pr, Nd, nach 10 bis 24 Stunden Sm, nach mehreren Tagen Gd. R. MARC (*Ber.* **35**, (1902) 2358).

Man trägt in die saure Sulfat-Lsg., die durch Aufschließen des Cerits mit h. H_2SO_4 erhalten ist, Kristallrinden von K_2SO_4 ein, bis sie in der Kälte damit gesättigt ist. BERINGER. Hat man fein zerriebenen Gadolinit durch Königswasser zers., durch Abdampfen zur Trockne und Wiederaufnehmen mit W. SiO_2 und einen Teil des Fe entfernt, so fällt $(NH_4)_2C_2O_4$ aus der Lösung die Oxalate der Gadolinit- und der Ceritmetalle, verunreinigt durch MnC_2O_4 und durch wenig CaC_2O_4, während Be und Fe in Lsg. bleiben. Man zerstört die Oxalate durch Glühen, löst den Rückstand in wenig HCl, verd. die Lsg. mit gesättigtem wss. K_2SO_4 und stellt Krusten von diesem Salz ein, die bis an die Oberfläche der Fl. reichen müssen. Die Doppelsulfate wäscht man mit gesättigtem wss. K_2SO_4. MOSANDER; BERZELIUS (*Lehrb.*, 5. *Aufl.*, II, 173). [Weiterbehandlung des Filtrats s. bei der Trennung der Ytteritmetalle.] Man stellt die Nitrat-Lsg. [Chlorid-Lsg. A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* [3] **5**, (1888) 415)], die man aus gepulvertem Gadolinit durch Abdampfen mit HCl [durch viel HCl enthaltendes Königswasser, DUBOIN], Aufnehmen des Rückstandes mit HCl enthaltendem W., Beseitigen des SiO_2, Fällen durch Oxalsäure nach Zusatz von HCl, Glühen bei Luftzutritt und Auflösen in HNO_3 [HCl, DUBOIN] erhalten hat, 24 Stunden mit einer reichlichen Menge krist. K_2SO_4, die über die Fl. hinausragen muß, zusammen, filtriert, wäscht mit gesättigtem wss. K_2SO_4, fällt die in Lsg. gegangenen Doppelsulfate der Y-Metalle aufs neue mit Oxalsäure, glüht den Nd. in einem offenen Platintiegel, befreit den Rückstand durch Auskochen von K_2CO_3, löst in HNO_3 und fällt durch Oxalsäure aus der sauren Lsg. Läßt die möglichst konz. Lsg. des Nitrats, das aus diesem Nd. dargestellt ist [in möglichst dicker Schicht, DUBOIN] noch die Absorptionsbanden des Di erkennen, so wiederholt man die Behandlung mit K_2SO_4 so oft es erforderlich ist [vgl. jedoch Y, Geschichte], beseitigt die letzten Spuren Ca und Mg durch Fällung der Nitrat-Lsg. mit NH_3, löst den Nd. in überschüssiger HNO_3, fällt mit Oxalsäure Y und Er und glüht den ausgewaschenen Nd. BAHR u. BUNSEN (*Ann.* **137**, (1866) 1). Man fällt aus der [nach (4) unter E, d, α), S. 393 erhaltenen und vorgereinigten] Nitrat-Lsg. (aus Samarskit) einen Teil der Erdmetalle durch K_2SO_4, verwandelt die im Nd. und die in der Lsg. enthaltenen Erden in neutrale Sulfate

und zerlegt diese durch eine Reihe von fraktionierten Fällungen mit K_2SO_4 in zwei Anteile. Die Sulfate des einen Teils sind l. in 30 T. einer k. gesättigten K_2SO_4-Lsg., die des anderen in mehr als 200 T. Letztere liefern braunes Oxyd. H. E. Roscoe (*Ber.* **15**, (1882) 1275). Man löst die Chloride (aus 1 bis 2 g Monazit; vorher hat man aus der Oxalatfällung der gesamten seltenen Elemente Th durch $Na_2S_2O_3$ abgeschieden, das Filtrat eingeengt, durch HNO_3 $Na_2S_2O_3$ zerstört, zur Trockne gedampft, in einigen ccm HCl gel., verd., die Oxalate gefällt, den Nd. geglüht, in konz. HCl gelöst und zur Trockne gedampft) in W. (5 ccm) und gesättigter K_2SO_4-Lsg. (200 ccm), fügt fein gepulvertes K_2SO_4 (5 g) hinzu, filtriert nach 12 Stunden, wiederholt die Fällung (des Ce und La), fällt die Filtrate durch NH_3, löst in HCl, fällt die Oxalate und glüht. S. J. Johnstone (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, 55; *C.-B.* **1914**, I, 915). Wenig Ceritelemente sind im Aeschynit vorhanden. Man leitet in die nach Aufschluß durch H_2SO_4 [S. 383], Entfernung von Nb und Ta [S. 389] und Fällung der größten Menge des Th durch CuO [S. 395] erhaltene grüne Lsg. H_2S, kocht das Filtrat, oxydiert Fe durch Br, fällt die Oxalate, verglüht, löst in HNO_3, dampft zum Sirup ab, gießt in eine heiß gesättigte K_2SO_4-Lsg., läßt mehrere Tage stehen, zers. die abgeschiedenen Doppelsulfate durch sd. wss. NaOH, löst die Hydroxyde in HNO_3, neutralisiert mit NH_3, fällt mit überschüssiger gesättigter h. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., läßt erkalten, filtriert und fällt $Th(C_2O_4)_2$ durch HNO_3. Die vorher gel. gebliebenen Doppelsulfate der Y-Elemente fällt man mit NH_3, löst die gewaschenen Hydroxyde wieder, fällt und fährt so fort, bis jede Spur K entfernt ist. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 208). [Vgl. a. H. Rose (*Pogg.* **118**, (1863) 508); N. Engström (*Undersökning af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 192); L. F. Nilson (*Ber.* **15**, (1882) 2525); B. Brauner (*Monatsh.* **3**, (1882) 496).] — Man schüttelt stark und lange mit gesättigter K_2SO_4-Lsg, A. Bettendorff (*Ann.* **256**, (1890) 160), unter Anwendung einer Schüttelmaschine, R. Marc (*Dissert., München* **1902**), bei Ggw. von viel fein gepulvertem K_2SO_4. A. Bettendorff (*Ann.* **270**, (1892) 379). Die Arbeit wird sehr verkürzt, wenn man die verd. Nitrat-Lsg. schnell von oben nach unten mittels einer Turbine durchrührt, wobei am Boden stets eine dicke Schicht von K_2SO_4-Kristallen liegen muß. Man kann auch einen starken Luftstrom verwenden, wenn man oben in die Fl. K_2SO_4 einhängt. L. M. Dennis u. E. M. Chamot (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 803). [Weiterbehandlung des Nd. s. unten und im Abschnitt H.] Man gibt zu der Nitratlsg. aus 200 g Gadolinit-Rohoxyden 2 l gesättigte K_2SO_4-Lsg., fügt 300 g fein gepulvertes K_2SO_4 zu, schüttelt 5 bis 6 Tage häufig, bis die geklärte Lsg. in dicker Schicht keine Absorptionslinien des Di mehr zeigt, filtriert und wäscht mit 1 l gesättigter K_2SO_4-Lsg. A. Bettendorff (*Ann.* **352**, (1907) 97). Ähnlich zur Trennung kleiner Mengen Di von Y. Bettendorff (106).

Kocht man (nach Entfernung des Ce durch Behandeln der aus käuflichem Didymcarbonat erhaltenen Oxyde durch Krist. des NH_4-Doppelnitrats und Fällung mit ZnO und $KMnO_4$, nach Entfernen des Zn, sowie B. des Oxalats und Nitrats) die neutrale Nitrat-Lsg. so lange mit feinst gepulvertem K_2SO_4, bis das k. Filtrat kein Di-Spektrum mehr zeigt, so bleiben bei zweimaliger Wiederholung sämtliche Ytteritmetalle in Lsg. W. Muthmann u. H. Rölig (*Ber.* **31**, (1898) 1721). Man kocht die cerfreie Lsg., entfernt die Flamme, leitet einen starken Wasserdampfstrom ein, fügt fein gepulvertes K_2SO_4 zu, bis das Filtrat in 10 cm dicker Schicht die Di-Linien nur noch schwach erkennen läßt, saugt den rosa gefärbten kristallinischen Nd. ab und wäscht mit dünner k. K_2SO_4-Lsg. R. J. Meyer u. E. Marckwald (*Ber.* **33**, (1900) 1009). Beim Erhitzen der Sulfat-Lsg. mit krist. K_2SO_4, H. Rose (*Pogg.* **118**, (1863) 508), in konz. Lsgg., W. Shapleigh (*J. Franklin Inst., Juli* **1897**; *Chem. N.* **76**, (1897) 41) fällt auch Y aus, das man so von den Ceritmetallen roh trennen kann. Shapleigh.

Man kocht die Nitrate mit nicht zu konz. Na_2SO_4-Lsg. und behandelt Nd. und Lsg. wiederholt mit Na_2SO_4. Berzelius (*Lehrb., 5. Aufl.*, II, 173); C. Erk (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 109) [nach Entfernung des Ce und des größten Teils des La]. Man verwendet h. Lsgg., die beide mit Na_2SO_4 gesättigt sind. Die Weiterbehandlung nach Entfernung des Th [S. 392] richtet sich danach, ob die Rohoxalate (annähernd bestimmt durch die Löslichkeit der K- oder Na-Doppelsulfate in wss. K_2SO_4 oder Na_2SO_4) (a) 20 % oder mehr Ytteriterden und nur eine Spur Th, (b) bei derselben Menge Y mehr Th, oder (c) weniger als 20 % Ytteriterden enthalten. (a) Man mischt mit starker H_2SO_4, raucht den Überschuß ab, pulvert den Rückstand, löst in eiskaltem W., rührt mit festem Na_2SO_4, filtriert und wäscht mit Na_2SO_4-Lsg. Der Nd. *(Fraktion A)*

enthält hauptsächlich Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd; außerdem kleine Mengen Ytteritmetalle mit Anreicherung des Tb, Dy und Ho. Das Filtrat gibt mit überschüssiger Oxalsäure einen Nd. *(Fraktion B)* von Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tu, Yb und Sc, sowie von etwas Sm, Eu, Gd. (Man könnte auch einfacher die Oxalate I glühen, die Oxyde in HNO_3 oder HCl lösen, verd. (wesentlich, weil sonst auch Y-Metalle fallen) und mit festem Na_2SO_4 behandeln. Aber, wenn die Oxalate reich an Ce sind, lösen sich die Oxyde schwer.) (b) Man erhält Fraktion A durch Fällen der Sulfat- oder Chlorid-Lsg. mit Na_2SO_4. Etwas in Lsg. gegangenes Th wird durch Sättigung des Filtrats mit K_2SO_4 gefällt. Das Filtrat gibt Fraktion B wie bei (a). (c) Die Oxalate, die fast nur Ceritmetalle enthalten, werden als Fraktion A behandelt. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 981). [Weiterbehandlung s. bei der Trennung der Ceritmetalle.] Na_2SO_4 ist dem K_2SO_4 vorzuziehen, W. Gibbs (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **37**, (1864) 352; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 398); bei vorsichtigem Arbeiten vorzuziehen. Die Ytterit-Verbb. werden bis zu einer gewissen Konz. des Na_2SO_4 immer löslicher, bei weiterem Zusatze schnell schwerer l. Man fügt zur Sulfat- oder Chlorid-Lsg. Na_2SO_4-Kristalle, bis die Pr- und Nd-Banden verschwinden. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 757). [S. a. James S. 411.] Man löst die Oxyde in einem nicht zu großen Überschuß starker HNO_3 oder HCl, verd. so weit mit W., daß in 1 l 100 g Oxyde vorhanden sind, setzt festes K_2SO_4 oder Na_2SO_4 zu und rührt von Zeit zu Zeit, bis die Lsgg. mit Alkalisulfat gesättigt sind oder die Absorptionsspektra die Entfernung der größten Mengen Ceritmetalle anzeigen (3 oder 4 Tage), wobei die Lsgg. kühl gehalten werden. Überwiegen die Ceritmetalle, so wird das verd. Filtrat in der Kälte mit Oxalsäure gefällt und der Nd. nach dem Waschen geglüht. Machen sie nur einen geringen Prozentsatz aus, so enthält der Nd. etwas Ytteritmetalle. Man wäscht ihn nach dem Dekantieren einige Male mit gesättigter Alkalisulfatlsg. Die Filtrate fällt man nach dem Verdünnen mit gesättigter h. Oxalsäurelsg., wäscht durch Dekantieren, saugt trocken, glüht einen Teil, löst in HNO_3 oder HCl, fällt wieder und wäscht die Alkalisalze vollständig fort. E. W. Engle (*Thesis, Univ. Illinois*); E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 53).

Die Ceritdoppelsulfate können eisenhaltig sein, Th. Scheerer (*Pogg.* **51**, (1840) 468); Schmidt (*Ann.* **83**, (1852) 329); sind je nach Temp., Konz. und Neutralität der Lsg. mehr oder weniger löslich und enthalten bei einmaliger Fällung immer Y-Verbb. O. Popp (*Ann.* **131**, (1864) 182). [S. a. Rose und Shapleigh auf S. 415.] Viel Verbb. der Tb-Gruppe bleiben bei denen der Y- und Ce-Gruppen, so daß die Trennung der Tb-Gruppe von Y schwierig wird. Diese wird durch die Ggw. von Ceritelementen bei den Verbb. der Tb-Gruppe erleichtert. Deshalb ist das Fraktionieren durch die Äthylsulfate [Verf. 26] vorzuziehen. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 270 [III]). Nur die stark vorherrschende Gruppe ist frei von der andern zu erhalten. G. P. Drossbach (*Ber.* **33**, (1900) 3508). Man kann das vorgereinigte Di [s. Methode 4. und 12.; nach Anwendung des Verf. 4. Ce noch durch Fällen mit viel NaOH und Einleiten von Cl entfernt] von Y und Tb befreien, deren K-Doppelsulfate leichter l. sind. Aus Rohgut erhält man aber nie das Di frei von Er und umgekehrt. Krüss. Bei zu starker Konz. des Na_2SO_4 fallen die Y-Verbb. bis zu einem sehr großen Teil aus. C. James u. H. C. Holden (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 563). Die Trennung des nach mehreren Tagen sich vollständig ausscheidenden $K_{18}Sm_4(SO_4)_{15},3H_2O$ vom Gd muß mehrfach wiederholt werden. Etwas Sm bleibt in Lsg. In den Mittelfraktionen befindet sich auch Eu. Von ihm wird das Sm durch das Mg-Bi-Nitrat [S. 412] gereinigt. H. Erdmann u. F. Wirth (*Ann.* **361**, (1908) 194). Das Verf. mit K_2SO_4 ist [für die Ceritmetalle] mit Verlusten verbunden. A. Brauell (*Beiträge zur Kenntnis des Cerium, Dissert., Jena* (Bonn) **1875**, 8). Läßt man die gemischte Lsg. der Nitrate des La und des Y mit überschüssigen K_2SO_4-Kristallen 22 Stunden stehen und wäscht den Nd. mit gesättigter

K_2SO_4-Lsg., so wird Y vom La mitgerissen. Verwendet man Na_2SO_4 in solcher Menge, daß die Fl. entweder 10% oder einen größeren Überschuß enthält, so wird das La nicht vollständig gefällt. C. JAMES u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1172). Bei Ggw. von wenig Cerit- und viel Gadolinitmetallen geht von letzteren eine erhebliche Menge in den Nd. Man fällt dann besser den größten Teil der Gadolinitmetalle als Laktate [Verf. 19. (S. 421)]. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 71). Hat man aus Samarskit nach dem Aufschließen mit HFl eine Sulfat-Lsg. erhalten [vgl. S. 387], diese nahezu mit NH_3 neutralisiert und mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate geglüht und in HNO_3 gel., so erhält man durch Behandlung mit heiß gesättigter K_2SO_4-Lsg. bei Ggw. von festem K_2SO_4, Fällen der Lsg. durch Oxalsäure, Glühen, Überführen in Nitrate und Doppelsulfate nach dreimaliger derartiger Behandlung Y-Verbb., die bei starker Nitrat-Lsg. das Absorptionsspektrum der Di nicht zeigen, und die mit H_2O_2 keine Rk. auf Ce geben. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 575). — Vgl. a. L. F. NILSON (*Ber.* **15**, (1882) 2525; *K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1887**, Nr. 5); C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **4**, (1883) 631); G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 2140); BOUDOUARD (*Compt. rend.* **121**, (1895) 274); A. WASSJUCHNOW (*Beiträge z. Kenntnis der Komplexbildung u. Löslichk. von Verbb. selt. Erden, Dissert., Berlin* **1912**, 36). S. a. bei der Trennung der Ytteritmetalle im Abschnitt J., sowie Abschnitt H, c²).

Mit den Ceritmetallen fällt in nicht zu verd. (10 bis 12%ig.) Nitratlsg. die Hauptmenge des Gd, MARIGNAC, während sie bei verdünnteren Laugen in Lsg. bleibt. Die Wahl des Weges hängt von der Natur des Erdgemischs ab. Stärkere Lsgg. benutzt man bei einem an Cerit armen und Ytterit reichen (z. B. Euxenit) (At.-Gew. 110). Man trägt in die 10%ige Erdnitratlsg., die in einer großen Schale auf 45° erwärmt ist, unter selbsttätigem Rühren fein zerriebenes wasserfreies Na_2SO_4 (statt K_2SO_4, weil dann Th mit in Lsg. geht) ein, bis ein Nd. entsteht, fährt vorsichtig (um möglichst wenig Ytteritmetalle zu fällen) fort, bis die aus dem Filtrat gewonnenen Oxyde mit gelblichem Stich erscheinen und nicht mehr durch Tb braungelb bis zimtbraun gefärbt sind, saugt den Nd. scharf ab und wäscht ihn mit wenig verd. Na_2SO_4-Lsg. Regeneriert man nun wie unten und stellt die Oxyde dar, so erhält man aus 3 kg Roherden 2.2 kg gelblich rosa gefärbte (At.-Gew. 107.97), die nur die Er-Banden und keine Spur Di zeigen, während der Nd. aus 800 g Gd-reichem hellbraunen Oxyd (At.-Gew. 111.92) besteht. Überwiegen dagegen in den Roherden die Ceritmetalle, so trägt man in schwach saure 5%ige (auch 3%ige) Nitratlsg. bei 45° bis 50° Na_2SO_4 ein, bis im Filtrat die Di-Linien eben verschwunden sind, filtriert die Lsg., die den größten Teil des Gd enthält, ab, fällt durch Na_2SO_4 hauptsächlich Tb-Erden und wiederholt mit beiden Fraktionen die Arbeitsweise, um viel mitgerissene Ytteritmetalle zu entfernen, indem man sie lange mit 25%ig. KOH kocht, verd., filtriert, frei von Sulfat wäscht und in HNO_3 löst. Das Verf. ist nur zweckmäßig zur Scheidung des Rohguts in ein Gd-reiches und Gd-armes, von denen das erstere nach anderen Verff. weiter verarbeitet wird. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 13); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 4). — Zur Abscheidung des Nd aus dem Formiatgemisch, das reich an Elementen der Tb-Gruppe ist [über seine Entstehung vgl. Verf. 16. auf S. 420], glüht man es, führt in die Sulfate über, löst sie in viel W., sättigt die Lsg. durch Schütteln mit fein gepulvertem K_2SO_4, läßt die farblos gewordene Fl. mit dem Nd. so lange in Berührung, bis sie im Handspektroskop keine Di-Banden mehr zeigt und verfährt mit Nd. und Fl. nach α) und β): α) Den Nd. zers. man mit sd. KOH, führt die Hydroxyde in Oxalate über, glüht, verwandelt die Oxyde in Sulfate, verfährt mit diesen wie vorher, wiederholt dies fünf- oder sechsmal und fraktioniert durch die Na-Doppelnitrate [vgl. Verf. 6ᵇ. auf S. 411]. Die letzten Mutterlaugen enthalten noch Elemente der Tb-Gruppe. β) Die Fl. versetzt man in der Siedhitze mit KOH, wäscht, bis die Waschwässer Lackmus nicht mehr bläuen, kocht mit Oxalsäure und glüht die weißen Oxalate. Die Oxyde der Tb-Gruppe sind mehr oder

weniger dunkel, je nach ihrer Vorgeschichte und je nach dem Ausgangs-Mineral. URBAIN (III, 233). — Vorbehandlung von Fergusonit-Lsg. mit NH_3 und durch Kochen der Nitratlsg. s. unter 4. [S. 409].

8[b]. Man setzt zu dem Hydroxydgemenge (aus 50 g Oxalat [s. unter E, d, β), S. 395]) in Anteilen W. (300 ccm) und 50%ige H_2SO_4 (30 ccm), kocht, bis die M. weiß wird, setzt etwas mehr Säure zu, kocht, versetzt mit etwas H_2O_2 (10 bis 20 ccm), kocht bis zur Zers. sämtlichen Peroxyds (bis eine mit NH_3 versetzte Probe der Fl. einen weißen Nd., statt eines gelben oder einer Gelbfärbung, gibt), läßt stehen, gießt die klare Lsg. ab, verd. (auf 600 ccm), kühlt auf etwa 10° ab, um so viel wie möglich in Lsg. zu bringen, gießt die Fl. ab, versetzt mit W. und ein wenig H_2SO_4, kocht, fügt H_2O_2 zu und verfährt so weiter wie oben, bis alles gel. ist (im ganzen braucht man etwa 90 ccm 50%ige H_2SO_4 und erhält etwa 3 l Fl.), trägt in die k. Lsg. (in der Hitze kann sich Y mit abscheiden oder Hydrolyse eintreten) 20%ige K_2SO_4-Lsg. (100 g K_2SO_4 in 500 ccm sd. W.) ein, läßt mit den sich sofort abscheidenden Kristallen über Nacht stehen, versetzt weiter in der Kälte mit K_2SO_4-Lsg. (mit 50 g festem Salz), läßt abkühlen, fährt so fort, bis keine Kristalle mehr entstehen, wäscht mit w. W., zersetzt das Doppelsulfat durch KOH, löst und fällt mit K_2SO_4 von neuem. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 518, 522). [Weiterbehandlung s. Verf. 9. unter H, b, δ), S. 445.] Man setzt zu der schwach sauren Nitrat-Lsg. (aus Gadolinit) h. konz. $KHSO_4$-Lsg., bis ein kristallinischer Nd. entsteht, filtriert heiß ab, wäscht mit h. konz. $KHSO_4$, bis das Filtrat keinen Nd. mit NH_3 mehr gibt, fällt die mit dem Filtrat vereinigten Waschwässer in gleicher Weise und fährt so lange fort, bis überschüssig zugesetztes $KHSO_4$ keinen Nd. mehr gibt. Bei sechs Fraktionen sind die ersten an Di angereichert; in der letzten fehlte dieses vollständig. Die Trennung wird durch fraktioniertes Fällen der Nitrate (aus den geglühten Oxalaten) mit sehr verd. NH_3 fortgesetzt. [S. Verf. 4., S. 409.] G. KRÜSS (*Ann.* **265**, (1891) 7); K. BRÖCKELMANN (*Zur Kenntnis der Elemente der Y- u. Cergruppe, Dissert., München* **1891**).

8[c]. Man versetzt die ziemlich verd. Erdmetall-Lsg. mit einer gesättigten oder nicht gesättigten Lsg. von K_2SO_4, filtriert die sich abscheidenden Doppelsalze ab und setzt zum Filtrat nach und nach verd. A. in kleinen Portionen, wobei jedesmal eine neue Fällung des Doppelsalzes entsteht. Zum Schluß erhält man die in wss. K_2SO_4 am meisten l. Verbb. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **102**, 398; *J. B.* **1886**, 402).

9. Die *Hydrazindoppelsulfate*, für deren Darst. [s. a. Abschnitt K, d)] die Lsg. vollkommen neutral sein muß, eignen sich wie die Alkalidoppelsulfate und haben vor ihnen den Vorteil, daß kein Überschuß nötig ist, so daß man die in jeder Fraktion ausgeschiedene Menge in der Hand hat. Auf dem Wasserbade lassen sich (aus der Lsg. der Sulfate in Eiswasser) die Cerit- von den Tb-Metallen, bei Siedehitze die Tb- von den Ytteritmetallen trennen. Bei letzteren ist eine weitere unmittelbare Fraktionierung möglich, während in der Cerit- und Terbinreihe jedesmal erst wieder das Oxyd dargestellt werden muß, weil die wl. Salze nicht umkristallisierbar sind. U. MÜLLER (19); R. J. MEYER u. MÜLLER (9).

10. *Chloride.* — Auf Zusatz von W. zur konz. alkoh.-salzsauren Lsg. der Ceritoxyde kristallisieren Hydrate der Chloride aus. Sie besitzen bei den einzelnen Erden sehr verschiedene Löslichkeit, neigen aber so stark zur B. isomorpher Mischungen, daß Trennungen mit ihrer Hilfe praktisch nicht durchführbar sind. R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 2622). Verss. zur Anwendung der fraktionierten Dest. der Chloride nach PETTERSON s. unter 2. im

Abschnitt H, c^1, γ). Wird ein Gemenge der Chloride auf schwache Rotglut erhitzt, so bilden sich teilweise *Oxychloride*, die beim Ausziehen mit h. W. hinterbleiben. Die Oxychloride werden dann in HCl gel. Man dampft diese Lsg. und die wss. ein, behandelt jeden Rückstand wie vor und fährt so fort. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 552). [Weiteres bei der Trennung der Ytteritelemente. S. a. S. 477.]

11. Fortgesetztes Erhitzen der nicht zu konz. *Chlorit*-Lsgg. kann vielleicht zur Trennung durch die sich verschieden schnell abscheidenden basischen Salze dienen. G. R. LEVI (*Atti dei Linc.* [5] **32**, (1923) I, 169).

12. Bei der Krist. der *Bromate* [Näheres besonders bei der Trennung der Ytteritelemente im Abschnitt J.] erhält man Nd und Sm (und vielleicht Gd) in der ersten am wenigsten l. Fraktion. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 237). Nicht verwendbar zur Trennung des Gd von den Ceritmetallen, da sich Gd zwischen Sm und Nd abscheidet. Man erhält also, wenn die Cerit-Verbb. nicht zunächst vollständig entfernt werden, ihr Gemenge mit Terbinverbb., das nach einem andern Verf. weiter fraktioniert werden muß. U. MÜLLER (25); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (13). [S. a. die Löslichkeit im Abschnitt M.]

13. Schm. man die gefällten amorphen *Phosphate* in Mengen unter 5% mit K_2SO_4, so erhält man ein Doppelphosphat nur von Y, nicht von den Ceritelementen. A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* [3] **5**, (1888) 428).

14. Durch Zusatz von *Zuckerkohle* zu der möglichst neutralisierten Chlorid-Lsg. kann man eine teilweise Fällung hervorrufen. Da sie jedoch bei Benutzung von 10 g Kohle auf 1 g Oxyd nur 2½% von diesem beträgt, so ist die Anwendung dieser Methode beschränkt. K. HOFMANN u. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 89).

15. *Carbonate.* — Die Ytterithydroxyde sind [zum Unterschied von den Cerithydroxyden] zll. in konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 209; *Pogg.* **43**, (1838) 105). Gießt man in konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. eine neutrale Nitratlsg. der Gadolinitmetalle (10 T. Carbonat auf 1 T. Oxyde), digeriert den Nd. 24 Stunden mit der Fl. und wäscht mit $(NH_4)_2CO_3$, so enthält der Nd. fast nur Di, Er nur in Spuren, bei Ggw. von viel Er, wenn man den Nd. häufiger mit $(NH_4)_2CO_3$ digeriert hatte. Aus dem Filtrat scheidet ein Dampfstrom Er mit sehr wenig Di ab. So kann man Di von kleinen Mengen Er befreien. G. KRÜSS (*Ann.* **265**, (1891) 20). Sind wenig Cerit- gegenüber viel Gadolinitmetallen vorhanden, so enthält der Nd. eine ansehnliche Menge der letzteren. Vorzuziehen ist dann die Fällung als Laktat [Verf. 19.]. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 71). Man löst die frisch gefällten Oxalate (aus Monazit mit bis zu 4% Y, Er und besonders Yb) in starker K_2CO_3-Lsg. und gießt in eine größere Menge h. W. Na_2CO_3 löst schwieriger; $(NH_4)_2CO_3$ ist weniger geeignet. Die Ceritelemente gehen als Carbonate in den Nd., die Ytteritelemente bleiben als Oxalate in Lsg. Letztere werden nach der Fällung durch Säuren oder durch KOH in Na-Doppelsulfate übergeführt und so weiter gereinigt. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **33**, (1900) 3508). Ce läßt sich so in größeren Mengen von den Ytteritelementen nicht trennen, weil das wl. $KCe(CO_3)_2$ durch O-Aufnahme aus der Luft zum größeren Teile in das ll. $4K_2CO_3,Ce_2O_3(CO_3)_3$ übergeht. [Weiteres bei den Ceritverbb. im Abschnitt M.] W. HILLER (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 58). [S. a. bei der Trennung der Ceritmetalle unter H, b, β) und bei Verf. 20.]

16. *Formiate.* — [Näheres im Abschnitt J., a, ζ).] — $Di(NO_3)_3$ wird von Y und andern Gadolinitmetallen durch wiederholtes Fällen mit KOH und Kochen mit Ameisensäure entfernt. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 278). Die Trennung des Di vom Y durch Krist. aus stark ameisensaurer Lsg. gelingt, wenn sehr viel Di vorhanden ist, nicht bei wenig (wie bei durch NH_3-Fällung

[S. 409] erhaltenem erbiumreichen Gut). In letzterem Falle versagt auch das fraktionierte Lösen der in W. aufgeschwemmten fein zerriebenen Oxyde mit verd. Ameisensäure. K. TH. POSTIUS (*Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**, 11). Das Verf. wirkt in demselben Sinne wie die fraktionierte Krist. der Bromate, steht ihr aber weit nach infolge der störenden Nachkristallisationen und der Notwendigkeit ständigen Verglühens zu Oxyd. Aus Gemengen, die reich an Terbinelementen sind, wird Nd zunächst als Formiat abgeschieden. [Über die weitere Reinigung durch das Doppelsulfat s. Verf. 8a. auf S. 417.] Man fällt die fast unkristallisierbaren Mutterlaugen, die nach Fällung der Doppelsulfate sowie Kristallisation der NH_4- und Na-Doppelnitrate bleiben, mit NaOH, um die Alkalinitrate zu entfernen, wäscht gut, löst in Ameisensäure und kocht, wodurch aus der im allgemeinen übersättigten Lsg. ein reichlicher Nd. fällt. Der Nd. enthält fast die gesamte Menge des Pr, während in der Fl. noch viel Nd ist. Konzentriert man wiederholt, so werden die Ndd. immer weniger rosafarben. Die Lsg. wird, wenn sie sirupartig geworden ist, verworfen, obgleich sie noch viel Tb-Elemente enthält, weil sie auch beträchtliche Mengen Y wegen der Unvollkommenheit der ersten Behandlungen aufweist. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 232). In Ytteritoxyden spurenweise vorhandene Ceritverbb., namentlich des Di und Sm, sammeln sich in der wl. Fraktion mit dem Aeq.-Gew. RO = 120.0 an, die bei Behandlung der Oxyde mit verd. Ameisensäure in der Kälte und fraktionierte Kristallisation bei mehrfacher Wiederholung [s. die Y-Gruppe] erhalten wird. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 91). — Erwärmt man ein Gemisch der Lsg. von Ceritoxyden in Essigsäure mit unzureichender Menge Ameisensäure gelinde bis zur beginnenden Trübung, so fallen hauptsächlich Formiate von La und Pr, bei Wiederholung nacheinander hauptsächlich die des Ce, Nd und Sm. Mischkristalle bilden sich in störendem Maße nicht. BEHRENS (72). Obgleich Yttriumformiat löslicher in W. und unlöslicher in 95%ig. A. ist als Lanthanformiat, läßt es sich von diesem so nicht völlig trennen. C. JAMES u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1173). — Ammoniumformiat fällt die Cerit-, nicht die Ytteritmetalle. BEHRENS (72, 83).

17. *Acetate.* — Zur Befreiung des rohen gelben Er_2O_3 (aus Xenotim nach dem NH_3-Verf. [s. S. 409]) von Resten Di und Sm löst man in überschüssiger mäßig konz. Essigsäure, verdampft bis zur B. einer Kristallhaut, dann unter ständigem Rühren weiter, bis sich viel rosafarbenes Salz abgeschieden hat, kühlt die Schale von außen mit W., saugt ab und wiederholt das Verf. mehrmals. Eine konz. Lsg. der Kristalle zeigt bei 30 cm Schichtenlänge im Spektroskop keine Spur Di. Die Laugen enthalten Fe, Di, Sm und wenig Er. POSTIUS (11). Das Verf. führt bei Di enthaltendem Y wegen der etwa gleichen Löslichkeit der Acetate nicht zum Ziel. POSTIUS (18). [Erste Beobachtungen von BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 212; *Pogg.* **34**, (1835) 112) sowie von BAHR u. BUNSEN (*Ann.* **137**, (1866) 2).] Nach dem Verf. läßt sich als wl. Bestandteil das Gd, wenn das noch weniger l. Y vorher entfernt ist, vom Sm und von den übrigen Ceritmetallen gut trennen. Etwas Tb bleibt beim Gd. Ein Rohoxyd aus Samarskit vom At.-Gew. 125, bei dem unter den bunten Erden die Ceriterden vorwalten und die Erbinerden in geringer Menge vorhanden sind, zeigt in den Kopffraktionen von der 5. Reihe an schon ein merkliches Abblassen. Werden von der 15. Reihe ab die ceritarmen Kopffraktionen viermal umkrist., so enthalten sie (At.-Gew. 122.7) hauptsächlich Gd und Y, keine Cerit- und nur wenig Erbinverbb. U. MÜLLER (30); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (16).

18. *Glykolate.* — Das Y-Salz ist am wenigsten l. Die Verbb. des La, Pr und Ce sind löslicher. G. JANTSCH u. A. GRÜNKRAUT (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 309). Man fällt die neutrale cerfreie Nitrat-Lsg. (24 g Oxyde in 1000 ccm; At.-Gew. 114.1), die durch Abscheidung des Ce aus der Nitrat-Lsg. des käuflichen „Xenotimhydrat“ (50 g) durch $KBrO_3$ in Ggw. von etwas Marmor erhalten ist,

bei 80° bis 95° unter kräftigem Turbinieren mit neutraler Natriumglykolat-Lsg. (20.2 g = 2 Mol.), turbiniert noch etwa 2 Stdn., saugt von dem Nd., der 1.67 g = 2.7% des Ausgangsguts hell fleischfarbene Oxyde, unter ihnen etwas Ce und Th, enthält, ab, wäscht zweimal mit k. W., behandelt das Filtrat wieder mit Natriumglykolat-Lsg. (10.1 g = 1 Mol.), wodurch viel Er und Ho abgeschieden werden (6.9 g = 28.6 % hell cremegelbe Oxyde mit dem mittleren At.-Gew. 110.2, kein Nd und Pr), verfährt mit dem Filtrat wie oben (5.4 g = 22.5 % etwas dunkler gelbe Oxyde mit wenig Er und Ho, kein Nd und Pr, At.-Gew. 106.9), setzt zum Filtrat 5.05 g Natriumglykolat und ebensoviel zu jedem Filtrate der beiden folgenden Fraktionen (1.83, 1.5 u. 0.75 g ähnlicher Oxyde mit den At.-Geww. 104.8, 104.3 u. 108.5) und fraktioniert dann mit 20.2 g (2 Mol.) Natriumglykolat, wodurch man 0.56 g = 2.3 % hellbraune Oxyde mit dem At.-Gew. 110.8 (wenig Er, Nd und Pr, Ho-Spektrum deutlich sichtbar) erhält. Der Rest liefert nach Versetzen mit HCl und Fällen mit Oxalsäure 5.02 g = 23.3 % dunkel ockerbraunes Oxydgemenge mit dem At.-Gew. 132.7, in der Hauptsache Nd und Pr, während die 5 % Oxyd enthaltende Nitrat-Lsg. bei 40 mm Schichtdicke im Absorptionsspektrum Sm undeutlich, Er nicht zeigt. H. Grünkraut (*Über die Glykolate der selt. Erden, Dissert., Zürich* **1913**, 57); Jantsch u. Grünkraut (317). [S. a. bei der Y-Gruppe.] Natriumglykolat entfernt in der neutralen Nitratlsg. schnell das Sm vom Gd, konzentriert aber Tb nicht merklich. [S. auch bei Reindarst. des Gd.] L. Jordan u. B. Sm. Hopkins (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2614).

19. *Milchsäure* gibt mit Cerit- und Th-Lsgg. keinen Nd., mit Er-Lsgg. einen in W. swl. kristallinischen. P. Waage (*Ges. Wiss. Christiania, 25. Mai* **1895**; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1072). Aus der durch Kochen von Cerit- oder Samarskit-Oxyden mit Milchsäure erhaltenen Lsg. schießen weiße federige Kristalle an, wl. in h. W. Werden die Ceritoxyde aus dem Samarskit durch Na_2SO_4 entfernt, so liefert sd. Milchsäure amethystrote oder tief orangefarbene Lsgg., die Kristalle absetzen. Aus der ersteren wurden einmal rote flache Prismen neben hellgelben körnigen Kristallen erhalten. Gibbs (564). Bei Ggw. kleiner Mengen von Cerit- und großer von Gadolinitelementen scheidet man den größten Teil der letzteren durch Ammoniumlaktat und ein wenig freie Milchsäure unter gelindem Erwärmen ab. Das Verf. ist in diesem besonderen Falle der Fällung mit Na_2SO_4 oder mit Überschuß von $(NH_4)_2CO_3$ [Verff. 8. und 15.] vorzuziehen. Th wird nicht gefällt, wohl aber Zr. Sein Laktat erscheint in feinen Flocken, während die Laktate der Gadolinitmetalle stäbchen- und sternförmige Aggregate bilden. Behrens (71).

20. *Oxalsäure* [s. a. Y-Gruppe] fällt die weniger basischen Erden, Mosander, die Elemente mit dem höchsten At.-Gew. zuerst. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 550). Das beim fraktionierten Fällen der Sulfate zuerst niedergeschlagene La enthält Y, das auf La folgt. Die Löslichkeit des $Ce_2(C_2O_4)_3$ steht der des $Y_2(C_2O_4)_3$ zu nahe, als daß eine Trennung möglich wäre. Dagegen läßt sich Y von Nd befreien. B. Brauner (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 975). [Der British Association am 20. Aug. 1897 vorgetragen. S. a. Brauner (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 191, 70).] Unreinem Didymoxalat kann man mittels $K_2C_2O_4$ Er, Y und farblose Erden, z. B. Sc, entziehen. So wird durch Digerieren bei gewöhnlicher Temp. ein fast didymfreies Filtrat erhalten. G. Krüss mit K. Bröckelmann (*Ann.* **265**, (1891) 21). Aus dem Oxalatgemenge löst $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. die Y-Elemente (neben Th), während die Ceritverbb. (auch Ca und Mg) zurückbleiben. Damour (*Ann. Min.* [5] **1**, (1852) 587; *Ann.* **84**, (1852) 237; *Pogg.* **85**, (1852) 555). Ein auf die leichte Zersetzlichkeit von Ammoniumcerioxalat gegründetes Verf. s. im Abschnitt H, b, ε) [S. 451].

21. *Malonate* scheinen zur Trennung brauchbar zu sein. Die der Ceritmetalle sind mikrokristallinisch, prismatische tafelförmige, stark doppelbrechende isomorphe,

anscheinend rhombische Kristalle. Die der Ytteritmetalle kristallisieren in rhombischen langprismatischen Nadeln. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 190).

22. *Succinate* [Näheres bei der Y-Gruppe] sind zur Trennung der Elemente mit niedrigerem At.-Gew. von denen mit höherem ungeeignet. R. C. BENNER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 52).

23. *Tartrate.* — Durch die Fällbarkeit mit NH_3 in Ggw. von Weinsäure unterscheidet sich das Y von den andern Erdmetallen. R. FRESENIUS u. E. HINTZ (*Z. anal. Chem.* **35**, (1896) 532). Vgl. a. H. ROSE (*Pogg.* **59**, (1843) 102); A. BRAUELL (*Dissert., Jena* **1875**, 32.) Wenn auch von den Ammoniumdoppeltartraten nur die der Y-Gruppe wl. sind [vgl. die allgemeinen Eigenschaften der Verbb.], so reißen sie doch nicht unerhebliche Mengen von Ceritelementen mit nieder, die auch durch mehrfache Wiederholung der Fällung nicht vollständig beseitigt werden können. Die Methode würde also keinen Vorzug vor der mit Na_2SO_4 oder K_2CO_3 haben. J. WUORINEN (*Über die Reindarst. u. das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 16); R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 15).

24. *Salicylate.* — Ammonsalicylat fällt die Y-Verbb. nicht, die Ce-Verbb. hingegen als Stäbchen und Sternchen, die Th- und Zr-Verbb. als Körnchen und Pulver. BEHRENS (72).

25. *Pikrate.* — Aus Gemischen (At.-Gew. 116) der Verbb. der Di-, Y- und Er-Gruppe (Rückständen, die hauptsächlich die Di-Gruppe enthalten, im Gemenge mit Oxyden aus dem Xenotim), entfernt man Th und Ce nach der Cl-Methode [s. H, b, δ), S. 443] und durch 10%ig. H_2O_2, fällt aus schwach saurer Lsg. mit Oxalsäure, wäscht und verglüht. Die Oxyde lösen sich nicht glatt in Pikrinsäure. Sie werden deshalb in HCl gel., nach der Prüfung mit H_2S durch NH_3 gefällt und wiederholt unter Dekantieren mit W. gewaschen. Man setzt zu den feuchten Hydroxyden unter kräftigem Rühren mit Luft so lange h. Pikrinsäure-Lsg., bis der größte Teil gel. ist und die Lsg. Kongopapier nicht mehr bläut, filtriert von rötlichbraunem Cerihydroxyd ab, behandelt den Rückstand wieder mit Pikrinsäure, vereinigt die Filtrate und läßt die neutrale Lsg. unter jeweiligem Eindampfen der Mutterlaugen fraktioniert kristallisieren. Von den 25 Endfraktionen, die man durch 263 Kristallisationen aus $1^1/_2$ kg Oxyden erhält, zeigen sich die ersten sechs an Pr und Nd angereichert, während ihre Konz. von der siebenten an schnell abnimmt. Sie wird in der 9. und 19. wieder stark. Er und Ho fehlen in den ersten sechs Fraktionen, sammeln sich plötzlich in der achten an. So kann man ziemlich gut Pr und Nd von Er und Ho trennen und letztere beiden unter Beimengung geringer Mengen von Di-Elementen konzentrieren. L. M. DENNIS u. C. W. BENNETT (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 7). Von DENNIS u. BENNETT wurde wohl ein komplexes Gemenge der einfachen und der NH_4-Doppelpikrate fraktioniert. Das Verf. verspricht sehr gute Ergebnisse bei der Trennung der Di- von der Y- und Er-Gruppe. Durch 42 Reihen fraktionierter Kristallisationen lassen sich, wenn von der Y- und Er-Gruppe nur kleine Mengen zugegen sind, die Verbb. der Di-Gruppe in den weniger l. Fraktionen anreichern, während sich in den löslichsten Fraktionen Y konz. und in den mittleren sich Verbb. der Er-Gruppe anhäufen. In letzteren konzentrieren sich Nd und Pr nicht. Die Aufschwemmung der Hydroxyde (At.-Gew. 141. 48), die erhalten sind aus dem thoriumfreien Nebenprod. von der Verarbeitung von Monazitsand (25 kg) durch Glühen der Doppelsulfate mit Kohle [s. unter H, a, α), S. 428], Überführen in Chloride, Fällen mit Oxalsäure, Verglühen, Entfernen des Ce durch vierfache Behandlung mit Cl, Fällen der Oxalate, Verglühen, Lösen der Oxyde (6 kg) in HCl, Filtrieren, Behandeln mit kleinem NH_3-Überschuß und Waschen durch Dekantieren, in fast sd. Wasser versetzt man nach und nach mit h. Pikrinsäure-Lsg., sodaß eine kleine Menge ungel. bleibt, verd. mit W., bis die Lsg. bei Zimmertemp. gerade gesättigt ist und krist. gebrochen.

Wird eine Endfraktion zu klein für weitere Scheidung, so wird sie beiseite gestellt, und statt ihrer wird die benachbarte Fraktion Endfraktion in der nächsten Kristallisationsreihe. Die Pikrate aus den weniger l. Anteilen sind orangegelbe große Platten und Säulen, die der leichter l. Fraktionen kleine Bündel gelber Nadeln. Die Mutterlaugen von den ersteren sind gelb, die von den letzteren gelblichbraun. Das mittlere At.-Gew. behält nahezu denselben Wert von 141 und 142 in allen vom Fraktionieren am unl. Ende entfernten Kristallen und in den weniger l. Fraktionen der Endreihen bis Fraktion 1684/85. Von hier ab steigt es zu einem Höchstwert von 154.59 in Fraktion 1666/67, fällt schnell zu seinem niedrigsten Wert von 114.67 in Fraktion 278 und steigt wieder etwas in den Fraktionen 136 und 58 (geringe Anreicherung an Pr und Nd). Dem At.-Gew. 141 und 142, das der bei weitem größte Teil des Materials zeigt, entspricht ein Gemenge von Pr und Nd. Von Fraktion 1678/79 bis 1584 steigt das At.-Gew. infolge der Anreicherung von Er und Ho. Ihre Menge vermehrt sich weiter bis Fraktion 1008, während das At.-Gew. schon seinen Höchstwert erreicht hat, wahrscheinlich wegen wachsender Konzentration des Y in den löslicheren Fraktionen. Trotzdem in den Absorptionsspektren des Ausgangsstoffes keine Banden des Er und Ho gef. werden konnten, wurden aus den löslicheren Fraktionen etwa 200 g Oxyde der Y- und Er-Gruppe erhalten. Die Konzentration an Er und Ho und eine sehr starke Abnahme in der von Nd und Pr sind schon nach verhältnismäßig wenigen Umkristallisationen zu erreichen. L. M. DENNIS u. F. H. RHODES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 807). [Über das Verfolgen des Fraktionierens s. im Abschnitt γ^2) (S. 401).] [S. a. im Abschnitt J, b^2, β) und J, c^1, $\varkappa^5$).]

26. Die *Aethylsulfate* geben beim fraktionierten Kristallisieren eine Trennung in Elemente der Ce-, der Tb- und der Y-Gruppe. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 270 [III]). Sie werden aus den Sulfaten durch doppelte Umsetzung mit Baryumäthylsulfat erhalten. G. URBAIN (*Compt. rend.* **126**, (1898) 835; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 376 [II]). Die ersten Fraktionen enthalten stark verunreinigtes Neodym. URBAIN (II, 381). Die am wenigsten l. Kristalle enthalten die Ceritelemente. Gibt die Aethysulfat-Lsg. nicht mehr die Absorptionsbanden der Erbinelemente und besonders nicht mehr die beständigere blaue Bande des Dy, so prüft man die Lsg. der Kristalle mit K_2SO_4. Erhält man nur noch eine Trübung, so werden die Kristalle beiseite gelegt. [Über die Weiterverarbeitung dieser Fraktionen s. bei den Ceritmetallen, S. 469.] Begrenzt man so das Fraktionieren am Anfang und am Ende, so gelangt man nach etwa 100 Kristallisationen zu reinen Tb-Verbb., die kein Er und kein Y mehr enthalten. Am Ende der Reihe sind keine Tb-Elemente mehr vorhanden, wenn die Oxyde nicht mehr eine Spur Orangefarbe zeigen, sondern sehr rein rosenweiß sind. Th konzentriert sich in den letzten Anteilen. Hat man dieses, Ce- und Tb-Elemente entfernt, so reichert man [vgl. bei der Y-Gruppe] Y und Er in den Mutterlaugen von der Kristallisation der Sulfate an. Sie werden nach Überführung in die Oxalate und Nitrate durch deren teilweise Zers. beim Schmelzen oder durch NH_3 weiter gereinigt. URBAIN (III). Das Verf. ist dem mit K_2SO_4 [vgl. S. 414 u. 416] vorzuziehen. Es ergibt die Verbb. in derselben Reihenfolge. Die erste Scheidung von unreinem Ytteritgut erfordert kaum 60 Reihen mit etwa 50 Fraktionen. An der Spitze krist. die Ceritverbb. (La, Ce, Pr, Nd, Sm) und unter anderem Eu, Gd, Tb, dann hauptsächlich Y, dessen erste Fraktionen das Spektrum des Ho, dessen letzte das Er-Spektrum zeigen. Yb sammelt sich an den Enden. Die am leichtesten l. Verbb. werden nicht weiter fraktioniert, weil die Aethylsulfate sich leicht verseifen. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] 18, (1909) 274).

27. *Nitrobenzolsulfonate.* — Von einem Sm-Gd-Gut mit ziemlich bedeutenden Mengen der Ce- und Y-Metalle löst man 330 g Oxyde (At.-Gew. 144) in m-Nitrobenzolsulfonsäure, dampft zur Kristallisation ein, läßt abkühlen, gießt die Mutterlauge von den großen kompakten Kristallen ab und dampft sie zur Kristallisation ab, verfährt ebenso mit der Lsg. der Kristalle und arbeitet

so fort, bis mit 45 Fraktionierungen 32 Fraktionen enthalten sind. Nach der 6. Fraktionierung schießen in den Mutterlaugen neben den kompakten auch blättrige Kristalle an. [Vgl. a. Verf. 17. unter H, c^1, α).] Die Mutterlaugen, die nur blättrige Kristalle liefern, werden beiseite gestellt. Sie ergeben die Fraktionen 21 bis 32. Fraktion 1 (0.7212 g durch Tb_2O_3 braun gefärbtes Oxyd; At.-Gew. 155.8) ist reich an Gd und frei von Di; 6 (0.8740 g; At.-Gew. 142.0) reich an Sm und Y-Metallen, sehr arm an Di; 20 (0.8709 g; At.-Gew. 126.8) besteht größtenteils aus Y-Verbb., 32 (0.7736; At.-Gew. 142.1) aus Ce-Verbb. Die Fraktionen 1 bis 20 werden weiter 25 mal fraktioniert, sodaß 34 Fraktionen erhalten werden. Von ihnen sind 13 Kristallisationen, in denen sich das Gd anreichert. Fährt man so fort, indem wie vorher Mutterlaugen und Kristallisationen fortgestellt werden, so erhält man schließlich nach 144 Fraktionierungen 107 Fraktionen von folgender Größe (Summe 320.20 g) und den folgenden At.-Geww.:

Nr.	1	2—12	13	14—24	25	26—30	31	32—43	44—47	48	49
g	13.65	71.56	0.74	14.24	1.03	5.80	1.30	10.34	5.18	1.70	0.81
At.-Gew.	142.1		125.6		116.0		117.9				128.6

Nr.	50,51	52	53,54	55–60	61–65	66	67–76	77	78–81	82–86	88–94	96–99	103–105
g	2.90	1.51	9.84	13.19	8.07	1.60	17.42	1.80	4.55		101.00		
At.-Gew.		131.1				150.6		153.5					

Nr.	87	95	100—102	106,107
g	2.57	4.39	14.90	10.20
At.-Gew.	154.4			156.2.

Die ersten Mutterlaugen enthalten größtenteils Ceritmetalle. In den folgenden nimmt der Ytteritmetall-Gehalt zu. Die bei der 144. Fraktionierung zurück bleibenden beiden Fraktionen 53 und 54 sind reich an Sm und Ytteritmetallen, frei von Di und fast frei von Gd. O. HOLMBERG (*Om framställning af ren Neodymoxid usw.*, *Akad. Afh.*, *Uppsala* **1906**, 104; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 126). [Über die Weiterverarbeitung s. unter H, c^2, δ); J, b^2, β) und γ).] [Über die Methode s. a. bei H, c^1, α), Verf. 17., S. 469.]

28. Salze der *Sulfanilsäure.* — Neutralisiert man 500 g carbonathaltige Oxyde von Di, etwas La und Y-Metallen, die in 10 l sd. W aufgerührt sind, allmählich mit 1250 g reiner Sulfanilsäure und krist. fraktioniert, so reichern sich die farblosen Erden hauptsächlich in den Endfraktionen an. Die 14. Fraktion zeigt keinen nennenswerten Unterschied zwischen Pr und Nd. [Über das günstigere Verhalten von reinem Di s. Verf. 19 im Abschnitt H, c^1, α), S. 470.] L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der selt. Erden des Cerits, Dissert.*, *München* **1899**, 32). Beim Vers., aus unreinem Er_2O_3 (nach dem NH_3-Verf. [S. 409] erhalten) die letzten Reste Di zu entfernen, verschmiert sich die Masse. POSTIUS (*Dissert.*, 11).

29. Von den *Dimethylphosphaten* bleiben die des La, Ce, Pr und Nd sofort in der Mutterlauge. Man stellt aus den weniger l. eine verd. Lsg. her, erwärmt sie im Wasserbad allmählich unter ständigem Rühren, filtriert, sobald sich eine genügende Menge abgeschieden hat (Fraktion I), erhitzt das Filtrat weiter bis zu einer neuen Ausscheidung (Fraktion II) und fährt so fort bis 95°, erzeugt weitere Fraktionen durch gebrochenes Eindampfen der Mutterlauge von III oder IV, löst die am wenigsten l. Fraktion in W. und erwärmt bis zu der Temp., bei der I entfernt wurde, filtriert von der so ausgefallenen Fraktion I-2, löst im Filtrat II, erwärmt bis zur Abscheidungstemp. von II, filtriert von II-2, löst im Filtrat III u. s. f. Am unl. Ende sammeln sich Er, Tu, Y, Yb, Tb, Dy, Ho; in den mittleren Anteilen Sm, Eu und Gd. Das Verf. arbeitet viel schneller als die übrigen. Ein Nachteil liegt in der allmählichen Zers. der Salze unter B. einer schlecht filtrierbaren Gallerte. J. C. MORGAN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 16, 14; *Chem. N.* **109**, (1914) 14). Das Verf. entfernt kleine Mengen Nd und Sm aus Gd. L. JORDAN u. B. SM. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2614).

30. *Organische Basen* sind zur Trennung der Ceritelemente und der Ytteritelemente von einander vorgeschlagen. [S. im Abschnitt H, b, ε) und J, c[1], ζ[2]).] Die Doppelsulfate mit Alkaloiden scheinen nicht verwendbar zu sein. GIBBS (559).

31. *Chromate.* — K_2CrO_4 fällt aus neutralen Nitrat-Lsgg. (aus sauren nach Zusatz von KOH bis zum bleibenden Nd. und Filtrieren) der Gadoliniterden zunächst das am stärksten basische Di und das am schwächsten basische Er, in der Kälte hauptsächlich Di (gelbe dem $Al(OH)_3$ ähnliche Flocken), in der Wärme (unter Rotfärbung der Fl. durch $K_2Cr_2O_7$) vorherrschend Er. Die Warmfällungen weisen ein kleineres Aeq.-Gew. als die Kaltfällungen auf, enthalten also mehr Y. Die Unterschiede in der Kälte von denen in der Wärme reichen zu einer quantitativen Trennung bei weitem nicht aus. Man kann vielleicht durch abwechselnde Kalt- und Warmfällungen einmal die stärker basischen Elemente (Sm, Di, La), dann vornehmlich die schwächer basischen (Sc, Yb, Tb, Er, Ho) abscheiden und so das Gemisch von zwei verschiedenen Seiten zugleich angreifen. Bei nicht zu geringem Di-Gehalt der Mischung läßt sich im gewöhnlichen Sinne recht reines Di schon durch eine Fällung in der Kälte, bei geringerem Gehalte durch mehrfache Wiederholung erhalten. Ein Gemisch mit wenig Sm und Ho und gleichen Mengen der Er-, Di- und Y-Elemente liefert in der Kälte vier Fraktionen mit den Aeq.-Geww. 146, 146, 138.3 und 126.2. In den ersten beiden Fraktionen kann Di von hartnäckig anhaftenden Spuren Sm und Er durch fraktionierte Fällung mit NH_3 getrennt werden. G. KRÜSS u. A. LOOSE (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 96). [S. a. die Angaben von MOISSAN u. ÉTARD und von DENNIS u. DALES bei der Trennung der Ytteritelemente.] — Die normalen Chromate, die wl. sind und im krist. Zustande die Formel $R_2(CrO_4)_3,nH_2O$ (n meist = 8) haben, sind vorzüglich zur Trennung geeignet, besonders, wenn man die ll. Dichromate mit K_2CrO_4 behandelt, stark verd. Lsgg. anwendet, die Fl. beim Fällen im stärksten Sieden hält und den in sehr feiner Verteilung abgeschiedenen Nd. mit der Fl. in möglichst innige Berührung bringt. W. MUTHMANN u. R. BÖHM (*Ber.* **33**, (1900) 42); R. BÖHM (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1283). Aus einem von Ce und La freien Gemenge fällt zunächst im wesentlichen Pr, dann Nd, zum Schluß die Ytteritmetalle. Über die vollständige Abscheidung der letzteren s. im Abschnitt H, c[2]) bei der endgültigen Reinigung des Neodyms. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 268). CrO_3 muß frei von H_2SO_4 sein, da wl. Sulfate die Fraktionierung stören. Die Lsg. der Erddichromate muß durch die unter Zerstäubung eingeführte K_2CrO_4-Lsg. allmählich neutralisiert werden. POSTIUS (*Dissert.*, 18). Man erhitzt in schräg gestellten tubulierten Retorten oder Rundkolben die Fl. fast bis zum Kochen, leitet dann Dampf ein und tropft K_2CrO_4-Lsg. so zu, daß der durch jeden Tropfen erzeugte geringe Nd. sofort fein verteilt wird. BÖHM. Man läßt nach dem Vorschlage von MUTHMANN die das K_2CrO_4 zuführende Röhre in das Dampfrohr hineinragen, sodaß der Dampf Tropfen um Tropfen mitreißt. POSTIUS; BÖHM. Man verreibt bei der Verarbeitung von käuflichem Cer- oder Yttriumoxalat, BÖHM, von Di enthaltenden Y_2O_3, POSTIUS, mit der doppelten, POSTIUS, bis dreifachen, BÖHM, Menge CrO_3, trägt in kleinen Mengen in wenig k. W. ein, erhitzt unter Rühren bis zum Breiigwerden und verd. mit W. zur etwa 25%ig. Lsg., BÖHM, (oder erzeugt ohne künstliches Erhitzen eine 10%ige Lsg. und erhitzt, MUTHMANN u. BÖHM, POSTIUS), filtriert von basischem Cerichromat ab, BÖHM, leitet Wasserdampf ein und tropft in 1 Stunde 1 l 2$^1/_2$- bis 3%ige K_2CrO_4-Lsg. in 5 l der tief dunkel braunroten Fl. ein, POSTIUS, in 2 Stunden 250 ccm 10%ige in 1 l Fl., MUTHMANN u. BÖHM, oder versetzt mit KOH bis zur bleibenden Trübung, BÖHM. Ein schon sehr weit fraktioniertes Y-Material gibt mit der ber. Menge K_2CrO_4 keinen Nd. Man dampft dann ein, bis man die für eine Fraktion genügende Menge Nd. erhalten hat. BÖHM. Nach Beendigung einer Fraktion konz. man, nachdem Fl. und Nd.

vereinigt sind, POSTIUS, zum ursprünglichen Vol. [1 l auf 40 g käuflicher Yttria, MUTHMANN u. BÖHM; 6 l auf 1400 g cerarmer Monazitoxyde, BÖHM], filtriert und fraktioniert von neuem. BÖHM; POSTIUS. Man verwendet für die ersten neun Fraktionen 10%ige K_2CrO_4-Lsgg., bis zur sechzehnten 5%ige, dann $2^1/_2$%ige. BÖHM. Die Verbb. scheiden sich in der Reihenfolge Ce, La, Pr, Nd, Sm, Tb, Yb, Y, Gd ab. BÖHM (1296). [Über ihre Trennung s. in den Abschnitten H und J.] Käufliche Yttria liefert in der ersten Fraktion einen geringen Nd., der 25% Er_2O_3 und wesentliche Mengen von Di aufweist. Eine zweite Fraktion enthält 20% Er und neben Di wesentliche Mengen von Gd. Nach Eindampfen auf 1 l entsteht ein Nd., der eine ähnliche Zus. hat. Fügt man weiter K_2CrO_4 hinzu, so sinkt der Gehalt an Er und Di; es tritt Y auf, das in der fünften und sechsten Fraktion fast rein ist. MUTHMANN u. BÖHM. Es enthält noch Er, auch wenn man die vereinigten 6. bis 10. Fraktionen nach Überführung in Oxalate und Verglühen von neuem mit CrO_3 und K_2CrO_4 behandelt und zehnmal fraktioniert. Nach der fünften Fraktion ist keine Spur Di mehr vorhanden. POSTIUS. Man schüttelt die Oxyde (z. B. 250 g) trocken mit CrO_3 im Jenaer Rundkolben (8 l), fügt etwa 200 ccm W. zu, wodurch sich unter heftiger Rk. und starker Erhitzung die Dichromate bilden, verd. auf 4 l, setzt 10%ige K_2CrO_4-Lsg. bis zur Trübung zu, erhitzt zum Kochen, tropft unter heftigem Rühren mit Dampf 10%ige K_2CrO_4-Lsg. ein, deren Menge sich nach der gewünschten Fraktion richtet, kocht 1 bis 2 Stdn. unter Aufrechterhaltung des Vol. durch Regelung der Flamme und des Dampfes weiter, läßt abkühlen, filtriert, löst den Nd. in konz. HCl (nach Beendigung der ersten heftigen Rk. auf dem Dampfbade), versetzt mit einigen ccm A. oder einigen g Zucker, verd. die hellgrüne Lsg. und fällt h. durch h. Oxalsäure. Di reichert sich zwar in der ersten Fraktion etwas an, bleibt aber in beträchtlichen Mengen bis zu Ende. [Weiteres über die Anwendbarkeit des Verf. im Abschnitt J.] J. E. EGAN u. Cl. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 366). — Wirtschaftlicher als nach MUTHMANN u. BÖHM und mit ebenso gutem Ergebnis löst man die Oxyde in HNO_3, fügt $K_2Cr_2O_7$ zu und fraktioniert durch K_2CrO_4-Lsg. wie nach dem ursprünglichen Verf. CH. JAMES u. W. F. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 916). Man fügt zu der genau neutralisierten Lsg. der Oyxde in HNO_3 krist. $K_2Cr_2O_7$ (500 bis 1000 g auf 1 kg Oxyde in 10 l Lsg.), erhitzt auf 60° bis 80° oder besser zum Sieden und setzt unter heftigem Rühren allmählich 10%ige Lsg. von Na_2CO_3 (oder einem andern Alkali) zu, wobei der Nd. von Zeit zu Zeit entfernt wird. Die Metalle fallen in der Reihenfolge: Th, Ceritmetalle, Tb und Gd, Y. Für Sulfat-Lsg. sind andere Konzz. nötig. Man kann die Ndd. nach dem Lösen in HNO_3 auf dieselbe Weise von neuem behandeln. SOC. AN. DES ÉTABLISS. POULENC FRÈRES (*Franz. P.* 374540 (1906); *J. Soc. Chem. Ind.* **26**, (1907) 891). — Umwandlung der Chromate in Oxyd: Man übergießt das trockene Salz mit konz. HCl, fügt, nachdem die erste stürmische Rk. vorüber ist, A. zu, verd. mit W., erwärmt kurze Zeit, fällt h. mit h. Oxalsäure (in der Kälte bildet sich ein amorpher, sehr schwer filtrierbarer Nd.) und wäscht zweimal mit h. W. Geht Cr mit in den Oxalat-Nd., besonders beim Reduzieren der Chromate mit Oxalsäure, so muß man in konz. HCl lösen und von neuem fällen. POSTIUS (13). [S. a. oben u. unter J, c^2, ζ).]

32. *Kakodylate.* — Man fügt unter Rühren langsam Natriumkakodylat zu der neutralen sd. Chlorid-Lsg., die man durch Lösen der rohen Oxyde, die an Y, Dy und Ho reich sind, in HCl, Verd., Fällen mit Oxalsäure, Verglühen und Lösen in HCl, zuletzt unter tropfenweisem Zusatz, erhält, filtriert nach einiger Zeit (anfangs entsteht wegen B. der Doppelsalze kein Nd.) und wiederholt mit dem Filtrat die Arbeit. Von den vier Fraktionen ist die erste gelbliche an Y angereichert. Die vierte enthält praktisch alle seltenen Erdmetalle von La bis Sm, also viel Gd und den größten Teil des Tb. Sie hinterläßt beim Glühen ein orangebraunes Oxyd, dessen Lsg. in HNO_3 Absorptionsbanden von Nd,

Dy und Ho zeigt. Die Ggw. des Nd erschwert die Erkennung einer Trennung von Ho und Dy. Kocht man ein Hydroxydgemenge, das hauptsächlich aus Nd, Sm und Gd besteht, mit Kakodylsäure aus und fraktioniert die Verbb. durch Auskochen mit W., Eindampfen und fraktionsweises Kristallisieren, so sammelt sich Nd schnell in den ll. Anteilen, während Tb und Dy fast vollständig in dem Anteil bleiben, der wl. in k. W. ist. Doch neigt Nd dazu, in den letzteren Anteil überzugehen. C. F. WHITTEMORE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 131; *Chem. N.* **107**, (1913) 75). Das leicht kolloid werdende in W. nicht ganz unl. Lanthansalz läßt sich von dem ebenfalls nicht ganz unl. Yttriumsalz nicht durch A. trennen. C. JAMES u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1173).

33. Mit *Luteokobaltisulfat* scheinen alle Erden, die mit Alkalisulfat wl. Doppelsulfate liefern, ebenfalls in der Kälte noch weniger l. Doppelverbb. (Kobaltiake) zu bilden, die stark kristallinisch und außergewöhnlich gut definiert sind. In der Sulfatlsg. der andern tritt der Nd. erst beim Kochen auf. Ist aber Y mit Ce gemischt, so fällt es mit ihm mit. In diesem Falle erhitzt man das Gemisch vorsichtig in einer Muffel, bis $[Co(NH_3)_6]$ vollständig zers. und der Überschuß an H_2SO_4 ausgetrieben ist, löst den Rückstand in k. W. und läßt mit $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ 24 Stdn. stehen. Dann scheint die Lsg. nur die Verbb. der Y-Gruppe zu enthalten. Manche Ndd. unterliegen der Hydrolyse zu $R(OH)_3$. $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_2Cl_2$ gibt zuweilen Doppelverbb., die, außer bei den Ceritmetallen, viel weniger l. als die mit dem Sulfat sind. Sie können auch bei Zusatz von $[Cd(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ zu den Erdchloriden entstehen. Die Ndd. mit Roseokobaltisulfat sind in k. und h. W. löslicher als die mit dem Luteosalz. Luteo- und Roseokobaltinitrate (im Überschuß) geben mit den Erdnitraten in vielen Fällen fein kristallinische Ndd., denen zuweilen (wie bei den Gadolinit-, Samarskit- und Monazit-Oxyden) durch Hydrolyse entstandenes gallertartiges Hydroxyd beigemengt ist. GIBBS (560, 563).

H. *Trennung der Ceritelemente voneinander.*

a) Vorbereitende Arbeiten und Allgemeines.

α) **Lösen und Zersetzen der Alkalidoppelsulfate.** — 1. Die Doppelsulfate sind in viel W., H. WINKLER (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 410); in viel w. W., V. HARTWALL (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1828**, 167; *Pogg.* **16**, (1829) 481); kaum in W. löslich. W. MUTHMANN u. H. ROELIG (*Ber.* **31**, (1898) 1721). Das Cerisalz zers. sich durch sd. W. MOSANDER (*Pogg.* **60**, (1843) 305; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 283; *Phil. Mag.* [3] **28**, (1846) 241). Man trägt die durch Erhitzen entwässerten Salze unter starkem Rühren langsam in Eiswasser ein, wobei man mit dem Zusatz neuen Salzes wartet, bis sich der vorhergehende Anteil völlig gel. hat. L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 32). — 2. Man löst in k. verd. HCl, SCHMIDT (*Ann.* **83**, (1852) 329); in w. sehr verd. H_2SO_4, C. KERSTEN (*Pogg.* **47**, (1839) 392), aus welcher Lsg. beim Stehen sich wieder viel abscheidet, HISINGER u. BERZELIUS (*Gehl.* **2**, (1803) 407); in w. sehr verd. HCl. TH. SCHEERER (*Pogg.* **51**, (1840) 467). — 3. Man digeriert mit w. NH_3 und löst in HCl, H. BÜHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 236); kocht mit KOH. HISINGER u. BERZELIUS. Die durch KOH oder NaOH erhaltenen Hydroxyde lassen sich leicht durch Dekantieren waschen. Die Waschwässer dürfen zuletzt rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen und mit $BaCl_2$ keinen Nd. mehr geben. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 204). Man trägt in w. konz. NaOH ein, wäscht durch Dekantieren bis zur schwachen H_2SO_4-Rk., verwandelt den größten Teil des Hydroxyds in Nitrat und setzt den Rest unter gutem Rühren zu der Lsg., wodurch die unausgewaschene H_2SO_4 als basisches Sulfat entfernt wird. K. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 412). Man wäscht das aus Gadolinit erhaltene K-Doppelsulfat mit konz. wss. K_2SO_4, zers. durch Kochen mit NaOH, löst in HCl und fällt durch Na_2SO_4 die Ceritmetalle. P. T. CLEVE (*Bih. Sv.*

Vet. Akad. Handl. 1, (1873) Nr. 8, 8). — 4. Man kocht mit konz. HNO_3, Hisinger u. Berzelius; kurze Zeit mit 5 T. konz. HNO_3, trägt Gelöstes und Ungelöstes in sd. W. (auf 100 g Doppelsalz 1500 ccm) ein, versetzt die Lsg. mit $(NH_4)_2C_2O_4$ (75 g), übersättigt mit konz. NH_3, saugt ab, trägt in die 1½fache Menge konz. HNO_3 ein, kocht unter Zusatz von rauchender HNO_3 bis zum Aufhören der Gasentw., dampft ein, löst den Sirup in h. W. und verd. (auf 1 l). R. J. Meyer u. E. Marckwald (*Ber.* **33**, (1900) 3010). — 5. Man behandelt die entwässerten Sulfate bei beginnender Rotglut mit H_2S und löst in sd. HCl. Stützel (*Dissert.*, 33).

6. Man schm. die Doppelsulfate mit Kohle. Hisinger u. Berzelus. Man zers. durch Weißglühen mit Kohle [Kienruß und Stärkekleister, Wöhler], behandelt mit W. bis zur Entfernung sämtlichen Kaliumsulfids, löst den Rückstand in HNO_3, verdampft und glüht. A. Beringer (*Ann.* **42**, (1842) 135). Man löst die mit Kohle geglühte und ausgewaschene M. in HCl, oxydiert durch Cl oder HNO_3, verdampft zur Trockne, löst in W. und behandelt die k. Lsg. 24 Stunden mit $BaCO_3$. Schmidt. Die Reduktion der Doppelsulfate erfolgt leicht, aber unvollkommen. Am günstigsten ist einstündiges Erhitzen von 1 T. Doppelsulfat mit einem mäßigen Überschuß an Kohle (2 bis 4 T.). Das Glühprod. (bei kleineren Mengen über einem Bunsenbrenner im bedeckten Porzellantiegel, bei größeren im Ofen im Thontiegel) ist ll. in verd. HCl (2 : 5). Ph. E. Browning u. Ph. L. Blumenthal (*Chem. N.* **104**, (1911) 179; *Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 358). Man mengt mit der fünffachen Menge Koksstaub, erhitzt 1 Std. im Tiegel-Probierofen auf helle Rotglut, behandelt nach dem Erkalten mit überschüssiger konz. HCl des Handels, kocht, wenn die erste heftige Rk. vorüber ist, H_2S fort, verd. mit der sechsfachen Menge W., läßt den größten Teil des Ungel. sich absetzen, gibt durch ein Büchner-Filter, bringt auf dieses auch den Hauptteil des C, wäscht mit h. W. und saugt möglichst vollständig ab. Das Filtrat fällt man mit Oxalsäure und glüht die Oxalate im Muffelofen in Quarzschalen. L. M. Dennis u. F. H. Rhodes (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 809). Durch das Erhitzen mit C im Windofen werden in einem sulfathaltigen Oxydgemisch, aus dem Chloride und l. Sulfate mit W. ausgekocht sind, nicht nur die Sulfate, sondern auch CeO_2 l. in HCl gemacht, ohne daß erst Carbid gebildet zu werden braucht. J. Scheidemandel (*Über d. Gewinn. der selt. Erdmet. durch Schmelzelektrolyse, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**, 40). — 7. Man schm. mit K_2CO_3, Hisinger u. Berzelius; mit der doppelten Menge Na_2CO_3. Beringer. Man behandelt mit Na_2CO_3-Lsg. Klaproth (*Gehl.* **2**, (1803) 312). Man löst in mäßig verd. $(NH_4)C_2H_3O_2$-Lsg. G. Urbain (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 349). Dies erfolgt schwierig und unvollständig. Muthmann u. Roelig; Stützel. Man verfährt so mit den Verbb. der Di-Gruppe, filtriert, zers. das Acetat durch HCl, fällt die klare Fl. mit NH_3, wäscht und löst in HNO_3. Einmal lösten sich die Doppelsulfate am Nd-Ende der Fraktionen viel leichter in $(NH_4)C_2H_3O_2$ als die Pr-Fraktionen. L. M. Dennis u. E. M. Chamot (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 803). — 8. Man versetzt die fein verteilten Doppelsulfate mit Oxalsäure in geringen Überschuß und kocht anhaltend mit Wasser. C. Auer von Welsbach (*Monatsh.* **4**, (1883) 631). Ähnlich Roelig (*Dissert.*, 30) bzw. Muthmann u. Roelig. Kocht man das Gemenge mit fester Oxalsäure 4 bis 6 Stunden mit konz. Oxalsäure-Lsg. durch überhitzten Wasserdampf, so bleiben 15 % der Doppelsulfate unzers. Stützel (*Dissert.*, 32). Man führt in Oxalate über durch Kochen mit Oxalsäure und HCl und Verd. mit viel W., verglüht die Oxalate zu Oxyden, löst in HCl, fällt wieder mit Oxalsäure und wäscht sorgfältig. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 949).

β) **Allgemeines über die Trennungsverfahren.** — Keine Methode liefert Verbb., die bei mkr. Unters. nach Kristallform und optischen Eigenschaften durchaus einheitliche Kristalle ergibt. H. Behrens (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 69). Die Verff. (der Hydrolyse und des fraktionierten Krist.)

führen erst nach häufigerer Wiederholung zu reinem Ce einerseits und Ce-freien Erdmetallen andererseits, weil die Unterschiede der Salze in der Löslichkeit nicht groß genug sind, und weil $Ce(OH)_4$ zunächst kolloid auftritt und andere Erdsalze aus der Lsg. adsorbiert. W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 159). [S. das Kobaltiak-Verf., S. 452.] Die Abscheidung des La, Pr und Nd ist weit schwieriger als die des Ce, da die Basizität der einzelnen Elemente und die Löslichkeit der Salze und Doppelsalze im allgemeinen wenig verschieden sind. Bestehen große Löslichkeitsunterschiede, so werden sie häufig durch die leichte B. isomorpher Gemische völlig verwischt. Immerhin kann das fraktionierte Kristallisieren durch Einhalten der günstigsten Tempp. wesentlich gefördert werden. Die basischen Verff. kommen nur für die Abscheidung des La in Betracht. W. HILLER (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 19).

Bei Verarbeitung von Monazit nach der Mg-Doppelnitrat-Methode [s. unten, S. 430] unterläßt man die vorherige Abscheidung der Ce besser, wenn nicht außerordentlich überwiegende Mengen vorliegen, weil sie lästig ist, und weil bei Ggw. von Ce die Trennungen viel leichter und vollständiger werden. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 202). Sonst aber trennt man zunächst Ce ab unter Benutzung der Ce^{IV}-Verbb. Sind diese nicht schon vorhanden (wie in dem durch Verglühen der Oxalate erhaltenen Gemisch), so ist zunächst eine *Oxydation in Lösung* nötig. Sie wird sehr oft zugleich mit der Fällung von $Ce(OH)_4$ oder basischem Ce^{IV}-Salz (durch Hydrolyse der wss. Salzlsgg. oder basische Fällung) vereinigt. In anderen Fällen geht sie der endgültigen Trennung (durch fraktioniertes Krist.) voraus. [Näheres im Abschnitt b).]

Fällen von $Ce(OH)_4$ oder basischem Salz durch Kochen mit $KBrO_3$ [S. 446] und fraktioniertes Fällen der verbleibenden Lsg. mit NH_3 in Ggw. von $(NH_4)NO_3$ und $Cd(NO_3)_2$ [S. 472] liefert in 1 bis 2 Wochen aus Th-freier Monaziterde das gesamte Ce rein, den größten Teil des La ziemlich rein, die bunten Erden in wenigen Fraktionen angereichert und das Di in seine Bestandteile in einem Grade gespalten, der sonst nur durch viele Kristt. zu erreichen ist. W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 214). Man kocht die aus Rückständen der Th-Fabrikation [s. Verf. 11. unter b, δ), S. 446] erhaltenen Nitrate mit $KBrO_3$ und konz. Sm durch fraktioniertes Krist. der Mg-Doppelnitrate [s. weiter unten und S. 411] am l., La am unl. Ende, während die Mittelfraktionen auf Nd verarbeitet werden. Sm wird von Gd durch das Mg-Bi-Nitrat [s. S. 412 und c) unter J.] befreit. B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, [Nr. 421] (1921) 337). Zur Abscheidung und Reinigung des Ce aus der durch K_2SO_4 erhaltenen unl. Abscheidung [S. 417] ist das Fällen mit H_2O_2 und NH_3 und danach als basisches Salz nach WYROUBOFF u. VERNEUIL [s. unter b, δ) (S. 437) und unter b, ε) (S. 448)] am besten geeignet. Schwieriger ist dann die Hauptmenge des La durch Schmelzen der Nitrate [s. unter b, γ) (S. 435)] oder durch Krist. der NH_4-Doppelnitrate oder durch die der Oxalate in HNO_3-Lsg. [s. unter c[1]) (S. 458 u. 468)] zu entfernen. Auf den Rest, der auch erhebliche Menge Terbiummetalle enthält, wendet man zunächst das Verf. der Krist. der NH_4-Doppelnitrate nach AUER VON WELSBACH [S. 457] an, wobei das La grüne Pr-Salze zum größten Teile mitreißt. Die Mutterlaugen werden mit K_2SO_4 fraktioniert, um sie von dem größten Teile der Terbinelemente zu befreien, und dann durch Krist. der Na-Doppelnitrate auf rosafarbene Nd-Salze verarbeitet. Die Verff. müssen sehr oft wiederholt werden. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 195). Am schnellsten

und befriedigendsten liefert wohl die Oxd. mit $KMnO_4$ (nach DROSSBACH und BÖHM) [S. 439] fast reines Ce, das fraktionierte Krist. der NH_4-Doppelnitrate (Abänderung des Verf. von AUER VON WELSBACH) [S. 457] La, Pr und Nd nach 110 Fraktionen im Zustand beträchtlicher Reinheit. M. ESPOSITO (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 64).

Man arbeitet auf die *Magnesiumdoppelnitrate* $Mg_3R_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$ [s. a. in den Abschnitten G., S. 411, und J.] hin. 5 kg des Oxydgemenges, das nur wenig Ce enthält und auch von La fast befreit ist, werden mit W. zum dünnen Brei gerührt und unter Erwärmen in der eben nötigen Menge HNO_3 gel. Nach erneutem Zusatz der gleichen Menge HNO_3 neutral. man mit Magnesia alba, zum Schlusse vorsichtig, bis gegen Kongorot alkal. Rk. eintritt, verd. mit W. auf 10 bis 20 l und erhitzt zum Sieden, wobei überschüssiges MgO die Verunreinigungen (Fe, Mn, Al, SiO_2, P_2O_5 u. dgl.) vollständig als gelatinösen Nd. ausfällt, saugt die Fl. ab und dampft ein, bis eine Probe der Fl. beim Erkalten am Glasstabe sich mit einer Kristallhaut überzieht, ohne völlig zu erstarren. Bei richtiger Konz. läßt man langsam abkühlen, löst die Kristallhaut an der Oberfläche durch Aufspritzen von wenig W., gießt, sobald Zimmertemp. erreicht ist, von den Kristallen ab, löst diese in wenig sd. W., dampft andererseits die Mutterlauge ein und läßt beide krist. Man fraktioniert, indem man vom leichtest l. Anteil die Lauge abgießt und zur Krist. dampft, diese Kristalle in der Lauge der nächsten etwas schwerer l. Fraktion durch Kochen löst und krist. läßt, schließlich die am schwersten l. Kristalle aus reinem W. umkrist. Bei jedem Krist. muß sich etwa die eine Hälfte des Guts in den Kristallen, die andere in der Mutterlauge befinden. Auf Trübungen durch abgeschiedene basische Nitrate nimmt man keine Rücksicht. Nach 12 bis 15 Kristt. ist die am schwersten l. fast farblos geworden (Ce, La). Sie wird, auch wenn spektroskopisch noch Di nachzuweisen ist, bei Seite gestellt. Der am leichtesten l. Teil hat die himbeerrote Farbe der Nd-Lsgg. verloren, ist orangerot und läßt spektroskopisch die Absorptionsbanden des Sm $\lambda = 401$ und 417 deutlich erkennen. Die mittleren Fraktionen zeigen in den schwerer l. Anteilen die lauchgrüne Farbe der Pr-Lsgg. Zu diesem Zeitpunkt beginnt man mit Unterfraktionen an beiden Enden. Die Lsgg. müssen immer stärker eingedampft werden, damit sie krist. Erscheint die grüngelbe Absorptionslinie $\lambda = 559$ des Sm, so werden die Fraktionen ausgeschieden und zu einer Unterfraktion zusammengegossen. Dies wird fortgesetzt, bis kein Sm mehr aus der Fraktion hinauswandert. Nach 4wöchigem Fraktionieren (2mal täglich) hat man folgende Unterfraktionen: (1) La-Fraktion (viel La, wenig Ce und Pr), (2) Pr-Fraktion (viel Pr, wenig Ce, La und Nd), (3) Pr-Nd-Fraktion (Pr und Nd, kein Ce und Sm), (4) Nd-Fraktion (sehr viel Nd, wenig Pr, Spur Sm), (5) Sm-Fraktion (Sm und Nd; ferner Gd, Y, Er, Ho usw. [Über die weitere Verarbeitung dieser Fraktionen s. unten.] Ist aus den Mutterlaugen das Sm möglichst weit entfernt, so hat man ein im wesentlichen durch Y verunreinigtes Er-Material. [Weitere Trennung bei der Ytteritgruppe.] M. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 4). Unterläßt man bei Verarbeitung von Monazit die vorläufige Abtrennung des Ce [s. S. 429], so scheidet es sich zwischen La und Pr ab und ist fast völlig entfernt, wenn der größte Teil des Pr abgeschieden ist. [Zusatz von Ce.] Nur bei außerordentlich überwiegendem Gehalt an Ce wird vorher ein Teil mit $KMnO_4$ und MgO [S. 441] entfernt. In letzterem Falle gelangt man zu den fünf Fraktionen: (1) [La-Fraktion] (sehr viel La, viel Ce, Spur Pr), (2) [La-Ce-Fraktion] (viel La, viel Ce, wenig Pr, Spur Nd), (3) [Ce-Pr-Fraktion] (wenig La, viel Ce, viel Pr, wenig Nd), (4) [Nd-Fraktion] (Spur Ce, wenig Pr, viel Nd, wenig Sm, Spur der übrigen Erdmetalle), (5) [Sm-Gd-Fraktion] (sehr wenig Nd, viel Sm, viel Gd und

sonstige Erdmetalle). FEIT u. PRIZBYLLA. [Über weitere Verarbeitung dieser und der vorher erwähnten Fraktionen s. unter H, c[2].] Aus Fraktion (3) wird ein wl. Anteil abgesondert, der mit (2) vereinigt wird, und ein ll., der zu (4) geht. MUTHMANN u. WEISS (11). Scheidung des La, Ce, Pr in einer Fraktion, von Nd in der andern durch die Mg-Doppelnitrate (Ausgangsstoff durch K_2SO_4 vorgeschiedener Monazitsand) s. a. bei C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 41).

Quecksilber (1) *-nitrat und Quecksilber* (2) *-oxyd.* — $HgNO_3$ gibt im allgemeinen mit der neutralen Lsg. der Ceritnitrate keinen Nd. Einmal nahm das aus einem Oxalat des Handels erhaltene Oxyd beim Kochen mit $HgNO_3$-Lsg. und HgO einen grauen Ton an. Die Fl. enthielt reichlich Nd und Pr, der Rückstand keine Spur. Nach dem Waschen mit sd. W. lieferte er durch Rotglühen ein gelbes Pulver. Seine farblose Lsg. in verd. HNO_3 ließ beim Verd. mit W. ein hellgelbes kristallinisches Pulver fallen. H_2SO_4 gab mit den Oxyden eine weiße kristallinische M., h. W. mit dieser einen hellgelben kristallinischen Nd. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 564).

b) Trennung des Ceriums von den übrigen Ceritelementen.

α) **Allgemeines.** — Man scheidet Ce^{IV} ab, meist als $Ce(OH_4)$ oder basisches Salz, wohl auch durch fraktioniertes Krist. [S. a. unter a, β); über den Wert der einzelnen Verff. außer im folgenden bei den einzelnen unter β) bis η).] [Weitere Verff. zur Oxd. beim chem. Verhalten der Verbb.] In dem mit dem Ce niedergerissenen Di ist stets Pr angereichert. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 381).

Erhitzen der Nitrate bis 350° [s. unten und unter γ)] mit überschüssigem KNO_3 scheidet schnell und leicht Ce^{IV} von La^{III} und Di^{III} und liefert bei 2- bis 3maliger Wiederholung von La und Di freies CeO_2. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 664). Schm. der Nitrate mit einem mol. Gemenge von KNO_3 und $NaNO_3$ bei 300° ist zur Abscheidung des Ce aus einer kleineren Menge Ceritoxyde in der Hauptfraktion in möglichst reiner Form, nicht zur Gewinnung des Di geeignet. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 680).

Zur *Oxydation* elektrol. man zweckmäßig mit großer Anode und kleiner Kathode [Verf. 2. unter δ)]. G. KÖLLE (*Beiträge z. Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**, 23). Man fällt [vgl. unter a, β)] mit H_2O_2 und NH_3, URBAIN; mit Na_2O_2 [Verf. 4. unter δ)] besser als mit Cl, P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 71), mit $KMnO_4$, ESPOSITO; am besten mit sd. $KBrO_3$-Lsg., PRANDTL u. LÖSCH, HOPKINS u. KREMERS, welches Verf. äußerst glatt verläuft und in einem Arbeitsgange nahezu sämtliches Ce entfernt. A. GRÜNKRAUT (*Über die Glykolate der selt. Erden, Dissert., Zürich* **1913**, 57); G. JANTSCH u. A. GRÜNKRAUT (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 317). Bei Verarbeitung großer Mengen der Oxalate aus Monazitsand ist das Cl-Verf. nach MOSANDER [s. unter δ), S. 448] geeigneter als das Schm. der Nitrate nach DENNIS u. MAGEE [s. unter γ), S. 435]. L. M. DENNIS u. E. M. CHAMOT (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 801). [Weitere Kritik der Oxd.-Verff. s. unten.]

Sulfat-Verff. — Behandlung der sirupdicken Nitrat-Lsg. mit viel w. W. und sd. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. [s. Verf. 3. unter ε)] ist der Einw. von verd. HNO_3 auf die Oxyde [s. unter β)], dem Oxyd-Verf. [s. Verf. 2. unter β)], dem Schm. der Nitrate [s. unter γ)], der Fällung durch H_2O_2 und $Mg(C_2H_3O_2)_2$ [s. Verf. 3. unter δ)], dem Cl-Verf. [s. Verf. 8. unter δ)], der Erzeugung basischer Sulfate durch Hydrolyse [s. Verf. 2. unter ε)] und der Krist. der NH_4-Doppelnitrate [s. Verf. 4. unter ζ)] vorzuziehen. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 334 [II]). Sie führt bei guter Ausbeute sehr schnell zu einem Ce von hohem, wenn auch nicht vollständigem [Weiteres s. bei Verf. 3. unter ε)] Reinheitsgrade. R. J. MEYER (378). — Das durch Hydrolyse abgeschiedene basische Sulfat [s. Verf. 2. unter ε)] ent-

hält weniger La als das durch Hypochlorit [s. Verf. 9. unter δ)] gefällte $Ce(OH)_4$. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 86). Das Verf. wurde seinerzeit techn. wohl ausschließlich angewendet. Bei der Billigkeit und einfachen Ausführbarkeit kann man die geringe Ausbeute (viel Ce geht in die Di-Präparate) mit in Kauf nehmen. Für die Darst. kleinerer Mengen wurde das $KMnO_4$-Verf. [Methode 6. unter δ)] bevorzugt. HAUSER u. WIRTH (681). Die Fällung als basisches Cerisulfat und dessen Oxydation durch Mennige [Verf. 7. unter δ)] liefert sehr reines CeO_2, aber nur 50% Ausbeute. MENGEL (69).

Die Abscheidung als *Ammoniumcerinitrat* [Verf. 1. unter ζ)] ist nicht anwendbar, wenn das Oxydgemisch mehr als 45% CeO_2 enthält. MENGEL (70).

β) **Lösen der Oxyde und sog. Oxydmethode.** — 1. Sehr verd. w. *Salpetersäure* (1 T. in 50 bis 100 T. W.) löst in einigen Stunden aus dem Gemenge der geglühten Oxyde [nach γ), S. 435] La_2O_3 mit sehr wenig CeO_2, während das meiste CeO_2 mit sehr wenig La zurückbleibt. C. G. MOSANDER (*Pogg.* **46**, (1839) 649). Das durch die begünstigende Wrkg. des La_2O_3 in Lsg. gegangene CeO_2 läßt sich durch mehrmalige Wiederholung des Verf. abscheiden. MOSANDER (*J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 51). Geringe Mengen bleiben in Lsg., TH. SCHEERER (*Pogg.* **56**, (1842) 504); nicht, wenn man mit stark verd. HNO_3 (1 : 100) arbeitet, H. ZSCHIESCHE (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 68), und der größte Teil des Ce (als basisches Sulfat [s. unter ε), S. 449]) schon abgeschieden ist. C. ERK (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 100; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 478). Man kocht das Oxydgemenge, das aus der Lsg. der Sulfate des Cerits durch Fällen mit Oxalsäure, Verglühen, Anfeuchten mit HNO_3 (zur Zers. von Carbonat) und wiederholtes Glühen erhalten ist, mit viel W., (51 auf 500 g Oxyd) mehrere Tage unter Eintröpfeln von sehr verd. HNO_3, so daß die Fl. stets schwach sauer bleibt. In der Lsg. ist durch PbO_2 kein Ce nachweisbar. Man dampft sie mit H_2SO_4 ab, behandelt mit H_2S, trennt von Gadolinitmetallen usw. durch Fällen mit h.-gesättigter K_2SO_4-Lsg., zers. mit Na_2CO_3, löst in HNO_3, fällt mit Oxalsäure und glüht. F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 337). Behandelt man das durch Glühen der Nitrate erhaltene Gemenge mehrmals mit k. 0.1 bis 0.2%ig. HNO_3, so lösen sich nur La_2O_3 und Di_2O_3. Im CeO_2 noch bleibende Reste werden später durch konzentriertere Säure gel. MARIGNAC (II, 209). Mit dem La geht Di in Lsg. Das CeO_2 ist nicht so rein wie nach der Cl-Methode. [S. unter γ).] MOSANDER (*Pogg.* **56**, (1842) 504; *Ann.* **48**, (1843) 212). Das Verf. ist für anal. Zwecke nicht verwendbar. HAUSER u. WIRTH (679). Bei Ggw. von mehr als 45% CeO_2 im Oxydgemenge löst auch starke HNO_3 nichts mehr. MENGEL (70). [S. a. bei dem Ammoniumcerinitrat-Verf. unter ζ) (S. 453).] Ggw. von basischen Salzen und von Alkalien begünstigt das Zurückhalten von La. Man löst das CeO_2 nochmals in HCl, neutralisiert mit NH_3, fügt $(NH_4)C_2H_3O_2$ zu, fällt durch $(NH_4)_2C_2O_4$, glüht und behandelt nochmals mit HNO_3. SCHEERER (498). Die Ceritoxyde müssen frei von Sulfat sein. Behandelt man das Oxydgemenge kurze Zeit mit k. verd. HNO_3 (1 : 200), so löst sich der größte Teil des La mit geringen Mengen von Ce und Di. Wird die Einw. lange fortgesetzt, besonders unter gelinder Erwärmung und zeitweisem Ersatz der Säure durch frische, so wird fast sämtliches La und Di ausgezogen. Aus dem Rückstand löst mäßig starke HNO_3 die letzten Spuren La und Di, allerdings auch etwas Cer. J. C. G. MARIGNAC (*Ann.* **68**, (1848) 213; *Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, (1849) 209 [II]). Das CeO_2 ist nicht frei von Di zu gewinnen. SCHEERER (504); ZSCHIESCHE. Man erhält, nachdem La_2O_3 und Di_2O_3 sich gel. haben, eine braune milchige Lsg. des (La, Ce, Di)-Paranitrats [s. unter Di und Ce], die durch 2%ige HNO_3 gefällt wird, wobei viel La und Di in den Nd. gehen. Der beim Schm. der Nitrate zurückbleibende Komplex, ein gemischtes Paranitrat, wird auch durch stärkere und w. HNO_3 bei wiederholter Behandlung nur zum Teil zers.; man erhält sehr wechselnde Gemenge von Cerinitrat und gemischtem Metanitrat [s. unter Di und Ce, auch bei Ceriummetaoxyd]. Völlige Zers. erfolgt, wenn man nach Verf. 3. unter ε) [S. 451] arbeitet. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1280; II, 336, 337). Für die B. des Komplexes läßt sich nicht der mindeste Beweis erbringen. HAUSER u. WIRTH. Das Absetzen des fein verteilten CeO_2 wird durch Zugabe von NH_4NO_3 oder NH_4Cl zur w. Fl. begünstigt. Man glüht

den mit Ammoniumsalz-Lsg. gewaschenen Absatz, kocht mit einem Gemenge von starker H_2SO_4 und HCl und fällt durch KOH. WATTS. Kühlt man mit einer Kältemischung, so ist nach der dritten Behandlung in der Lsg. kein Ce mehr nachzuweisen. Die Cl-Methode [S. 443] ist vorzuziehen. A. BRAUELL (*Beiträge zur Kenntnis des Cerium, Dissert., Jena* (Bonn) **1875**, 11). Glüht man viel Ce enthaltendes Carbonat (käufliches rohes Didymcarbonat mit verhältnismäßig wenig Di und La, sowie mit Y) stark bis zu rein schokoladenbrauner Farbe und digeriert mit roher konz. HNO_3, so gehen La, Pr, Nd und Ytteritmetalle in Lsg., und es bleibt der größte Teil des Ce als schmieriges basisches Cerinitrat zurück, von dem man nach dem Absetzen dekantiert. Aus der Fl. werden weitere Mengen Ce als Ceriammoniumnitrat [s. unter ζ)], die letzten Reste mit ZnO und $KMnO_4$ [s. Verf. 6. unter ϑ)] entfernt. W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1719); H. ROELIG (*Beiträge z. Kenntnis d. selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1898**, 26). Erhitzt man mit HNO_3, D. 1.2, bis 80% gel. sind, so erhält man in kurzer Zeit eine fast reine La-Lsg. Der bei weitem größere Teil und viel Nd bleiben im Rückstand. Durch Einw. von 3%ig. HNO_3 bei gewöhnlicher Temp. auf die geglühten Oxyde erhält man in 10 Min. bei wiederholtem Umrühren und Schütteln verd. $La(NO_3)_3$-Lsg. Bei längerer Einw. geht auch Pr, etwas später Nd und Sm mit Spuren von Ce in Lsg. Der größte Teil [wohl des La] bleibt ungel. und kann auch durch Erwärmen mit stärkerer Säure nicht von CeO_2 getrennt werden. BEHRENS (82). Die Trennung des aus den Oxalaten durch Glühen erhaltenen Oxydgemenges gelingt durch k. HNO_3 nicht, wohl weil sich das CeO_2 teilweise reduziert. Man behandelt das durch Aufschließen von Cerit mit $(K,Na)_2CO_3$ [S. 384] erhaltene Oxydgemenge (nicht das aus den Oxalaten) mit k. verd. HNO_3 von D. 1.12. Im zurückgebliebenen CeO_2 läßt sich durch Spektralanalyse kein Di, in der Lsg. durch HNO_3 und PbO_2 kein Ce nachweisen. Aus dem La und Di werden die Fremdmetalle durch Einleiten von H_2S in die verd. HNO_3-Lsg. entfernt, das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Ammoniumsuccinat gefällt. BRAUELL (*Dissert.*, 16).

2. *Oxydmethode.* — [S. über diese auch S. 409.] — Behandelt man das Oxydgemenge mit HNO_3 von der Verd. 1 : 1, so bilden sich zunächst Nitrate aller Erdmetalle; dann entsteht durch die weitere Einw. der Oxyde, selbst in saurer Lsg., basisches Cerisalz. Die Mutterlauge ist frei von Ce, weil jenes Salz in der Lsg. der Nitrate des Di und La unl. ist. Sind geringe Mengen von Ytteritelementen vorhanden, so sind ihre basischen Nitrate in der nicht zu konz. $(La,Di)(NO_3)_3$-Lsg. verhältnismäßig ll. In Ggw. größerer Mengen werden die basischen Salze beim Verdünnen mit W. überbasisch und lösen sich beim späteren Fällen mit HNO_3. Man erwärmt 1 kg Oxyd, das aus dem mit HCl aufgeschlossenem Cerit [S. 384] durch Fällen mit Oxalsäure bei 50° und Glühen erhalten ist, mit je 1 kg konz. HNO_3 und W. 10 Stdn., läßt über Nacht absetzen, gießt die amethystfarbene Lsg. ab, wiederholt, wenn sich im Rückstande noch unveränderte Oxydteilchen vorfinden, das Digerieren mit je 100 g HNO_3 und W. unter Ersatz des verdunstenden W., versetzt den Rückstand mit soviel W., wie dem Vol. der abgegossenen Di- und La-Lsg. entspricht, läßt absetzen und gießt die geklärte violett-rosafarbene Lsg., die im allgemeinen nur noch kleine Mengen Ce enthält, ab. [Über die Weiterverarbeitung des Rückstandes s. unter ε) und ζ), über die der Lsg. unter c).] Sind erhebliche Mengen Ce vorhanden, so muß man (vor der Trennung von La und Di) einen Teil der Lsg. mit Oxalsäure fällen, glühen und von den mit W. angerührten Oxyden dem andern Teil der Lsg. so viel zusetzen, daß sämtliches Ce fällt. C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, (1884) 512; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **90**, (1884) 337). Die Rk. erfolgt [vgl. a. S. 474] sehr langsam, manchmal überhaupt nicht, wobei die Ggw. fremder Beimengungen und andere Ursachen wesentlich zu sein scheinen, wenn das Oxydgemenge an Ce sehr reich ist. Die erforderliche Menge HNO_3 wird zweckmäßig durch einen Vorvers. ermittelt. Zu dem Zwecke setzt man zu 30 g Oxyd, die mit 30 ccm W. zu einem gleichmäßigen Brei verrieben sind,

unter Umrühren 60 g HNO_3, D. 1.2, (wobei unter Erwärmung ein Teil, darunter auch viel Ce in Lsg. geht), erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rühren, Zerdrücken etwaiger Klümpchen mit dem Pistill und Ersetzen des verdampfenden W. (nach welcher Zeit bei Ggw. von 50% La und Di oder mehr in dem Gemische gewöhnlich alles Ungel. aufgeschlossen und das gel. Ce wieder als basisches Nitrat abgeschieden ist), bringt mit W. auf 140 g und erhitzt weiter eine Stunde unter Rühren. Ist nun die Fl. rosafarben und der Nd. gelblichweiß, so genügt die Menge der HNO_3. Ist aber der Nd. bräunlich-rosa, so verdampft man die Fl. annähernd auf das Vol., das sie nach Zusatz der HNO_3 hatte, und setzt während des Erhitzens aus einem gewogenen Kölbchen von Zeit zu Zeit vorsichtig etwas HNO_3, D. 1.2, zu, bis der Nd. nach Verd. auf 140 g Gesamtgew. und Erwärmen mit etwas Oxydbrei gelblichweiß erscheint und nach zwölfstündigem Stehen das Filtrat mit H_2O_2 keine Rk. auf Ce mehr gibt. Man rührt 500 g des so geprüften Oxyds in einer geräumigen Porzellanschale mit 200 ccm k. W. zum gleichmäßigen Brei an, setzt langsam unter Rühren die ermittelte Menge (gewöhnlich 1100 bis 1350 g) HNO_3, D. 1.2, zu, erhitzt, nachdem die heftige Rk. vorüber ist, unter Rühren und zeitweiligem Ersatz des verdampfenden W. auf dem sd. Wasserbade mehrere Stunden, bis alle bräunlichen Oxydteile in gelblichweiße Klümpchen übergegangen sind, vermischt nach 10 Stunden in einem Dekantierzylinder mit $2^1/_2$ l k. W., gießt nach 24 Stunden die rosenrote cerfreie Lsg. möglichst klar ab, filtriert sie, rührt den Cerrückstand mit $2^1/_2$ l 7%ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. durch, filtriert nach dem Absetzen, trocknet bei 100° und verarbeitet auf Ammoniumcerinitrat [s. unter ζ), S. 453]. Der Cerrückstand ist beim Ausgehen von einem an Ce sehr reichen Oxydgemisch l. in W. und aus der Lsg. durch verd. HNO_3 oder $(NH_4)NO_3$ wieder fällbar; beim Ausgehen von Gut mit 45% Ce unl. in W. Er enthält bei wechselnder Zus. wahrscheinlich verschiedene basische Cerinitrate und auch Ce_2O_3, das durch $(La, Di)_2O_3$ vertreten sein kann. So sind sehr leicht cerfreie Lsgg. zu erhalten. P. Schottländer (*Ber.* **25**, (1892) 382). Eine kleine Abänderung ist zur Abscheidung des Ce aus dem Cer. oxal. med. geeignet, nachdem die größte Menge schon als Ceriammoniumnitrat entfernt ist. Man fällt die Laugen mit Oxalsäure, wäscht vorsichtig mit W. die NH_4-Salze gänzlich fort (wichtig), verglüht, löst den Hauptteil in konz. HNO_3, fügt den mit W. angeriebenen Rest zu der nicht zu sauren w. Lsg. und kocht, bis die Oxyde in eine schleimige gelbe M. übergegangen sind und die Farbe der Lsg. rosa geworden ist. C. R. Böhm (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 375).

3. *Ammoniumchlorid-Lsg.*, die in einigen Stunden mehrmals erneuert wird, löst nur La_2O_3 und Di_2O_3. Man wäscht mit NH_4Cl enthaltendem Wasser. Watts (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 131). Vgl. a. C. Rammelsberg (*Pogg.* **107**, (1859) 631). Das Verf. ist nicht vorteilhaft. E. Berlin (*Über die Trennung der Ceritoxyde, Dissert.*, *Göttingen* **1864**, 20). Der Rückstand enthält auch La und Di. B. Brauner (*Monatsh.* **3**, (1882) 5).

4. Kaliumceri-*Carbonat*, das aus der Ce^{III}-Verb. leicht durch Aufnahme von O aus der Luft oder durch tropfenweisen Zusatz von sehr verd. NH_3 entsteht, löst sich in verd. K_2CO_3-Lsgg. erheblich leichter als die Verbb. der andern (dreiwertigen) Erdmetalle. A. Job (*Compt. rend.* **126**, (1898) 247; **128**, (1899) 179, 1098). Die Verbb. (wie $4K_2CO_3,Ce_2O_4(CO_3)_2$) bieten gewisse Möglichkeiten für bessere Trennungen als die bekannten Verff. C. C. Meloche (*The Derivatives of Perceric Oxide, Thesis, Univ. Wisconsin; J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2651). Übergießt man die Hydroxyde, nachdem durch Zusatz von k. oder w. Na_2SO_3-Lsg. zu der neutralen Erdmetall-Lsg. die Sulfite von der größten Menge des Th befreit sind [vgl. S. 83], nach dem Lösen des Nd. in HCl durch H_2O_2 der Rest des Th entfernt und das Filtrat durch NH_3 gefällt ist, mit überschüssigem Alkalicarbonat und leitet CO_2 ein, so geht nur Ce^{IV} in Lsg. Das Verf. ist, wenn nötig, zu wiederholen, bis der Rückstand weiß oder hell rosa ist. Prüfung mit H_2O_2 gibt darüber Aufschluß, ob infolge unvollständiger Oxydation ein Teil des Ce in Lsg. gegangen ist. So kann ein La- oder Di-Salz von einer Spur Ce gereinigt werden. Aus der braunen Lsg. fällt Ce durch KOH allein oder auf Zusatz von H_2O_2. Der gewaschene Nd. ist l. in Säuren. Behandelt man das

durch Zusatz von NH_3 oder H_2O_2 entstehende Oxydgemisch mit Alkalibicarbonat, so lösen sich nur Th und Ce. Um diese zu trennen, fällt man mit NaOH, reduziert mit SO_2, löst in HCl und fällt aus der Lsg. das Th durch H_2O_2. R. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 781). [S. a. bei den allgemeinen Eigenschaften der Verbb. im Abschnitt M. und S. 467.]

5. Erhitzt man die Ceritoxyde in *Chromsäure-Lsg.*, verdunstet und erhitzt auf 110°, so entzieht h. W. La und Di und läßt CeO_2 zurück. PATTINSON u. CLARKE (*Chem. N.* **16**, 259; *J. B.* **1867**, 844). Das Verf. liefert ein ziemlich reines Prod. M. ESPOSITO (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 64). Der gelblichweiße Rückstand, der bei mehrtägigem Behandeln der Hydroxyde mit w. wss. CrO_3 bleibt, gibt beim Glühen sehr reines Ce_2O_3 als weißes Pulver. M. ESPOSITO (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 20; *C.-B.* **1906**, I, 1223).

γ) **Schmelzen der Nitrate.** — Man zers. Ce-reiche Nitrate (aus Cerit [S. 383] erhalten) durch Glühen und behandelt weiter nach Verf. 1. unter β) [S. 432], MOSANDER; Ce-arme durch Erhitzen teilweise und zieht mit W. aus. Im Rückstand bleibt CeO_2 mit etwas Didymoxyd. P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 7). — Erhitzt man das Nitratgemenge, das aus Cerit nach Aufschließen durch H_2SO_4 [S. 384] und Reinigen mit H_2S durch Fällen mit Oxalsäure, Lösen in HNO_3 und Abdampfen erhalten ist, mit der 8- bis 10fachen Menge *Kaliumnitrat* in einer Porzellanschale so lange auf 300° bis 350°, bis die Entw. roter Dämpfe aufgehört hat, so bleiben die Nitrate des La und Di unverändert, das des Ce verwandelt sich in CeO_2, das beim Ausziehen mit W. zurückbleibt. Löst man es nochmals in verd. H_2SO_4 (1 : 1 Vol.), reduziert mit SO_2, fällt mit Oxalsäure und verfährt wie oben, so wird Ce völlig frei von Di und La erhalten. Die La-Di-Lsg. mischt man mit großem Überschuß an KNO_3, dampft ein und erhitzt über 350°, wobei sich die kleine noch beigemischte Menge $Ce(NO_3)_4$ zers. Gleichzeitig entsteht etwas unl. basisches Didymnitrat. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **96**, 828; *J. B.* **1883**, 353). Das bei dem [wohl erstmaligen] Schm. mit KNO_3 erhaltene CeO_2 muß das vorhandene Th und einen Teil der Ytteritmetalle mit einschließen. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 384). Bis 340° erhält man aus dem Gemisch mit der 5fachen Menge KNO_3 das CeO_2, bis 460° Di_2O_3 und Ytteritoxyde. Aus letzterem Rückstand löst W. nur La, wenn von Cerit, auch etwas Di, wenn von Monazit ausgegangen wurde. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **121** (1895) 274). Der unl. Rückstand enthält selbst nach zwei Schmelzungen merkliche Mengen Di, wohl wegen des hohen Schmp. (gewöhnlich etwa 325°) des Gemenges. DENNIS u. MAGEE. Beim Schm. entsteht ein komplexes Nitrat von Ce^{IV} mit La^{III} und Di^{III}, das durch langes Erhitzen auf 330° nur schwierig zu zers. ist, sodaß man erst nach vielen Schmelzungen eine mehr oder minder vollständige Trennung erhoffen kann. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1230; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 681).

Geeigneter als KNO_3 ist das schon bei 231° schm. mol. *Gemenge mit* $NaNO_3$, bei dessen Verwendung man schon durch eine Schmelzung didymfreies CeO_2 erhält. DENNIS u. MAGEE. [S. a. unter J.] Man schm. mit dem 8- bis 10fachen Gemenge von KNO_3 und $NaNO_3$, das erste Mal nahe 360°, das zweite nahe 320°, gießt langsam in dünnem Strahle in W., filtriert und wäscht mit $(NH_4)NO_3$-Lsg. Das sonst sehr reine Ce enthält noch die gesamte Menge des Th. Ist die Menge des Nd. klein, so löst er sich sehr leicht in HJ zu CeJ_3. Wendet man ein Gemisch von KJ und HCl an, so wird die nötige Menge HJ auf die zur Reduktion gebrauchte beschränkt. Leitet man in die w. Lsg. H_2S, so wird HJ regeneriert. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 204). — Man gießt auf das gut zerriebene Gemenge die h. sirupdicke Lsg. der Erdoxalate in konz. HNO_3, rührt um, erhitzt im doppelwandigen Luftbade langsam auf 300° (etwas unter 230° beginnt Schmelzen und Zers.) und erhält auf dieser Temp. längere Zeit (4 bis 5 Stdn.), bis die Zers. nicht mehr fortschreitet, kühlt schnell ab, entfernt den Block im ganzen

aus dem Tiegel, weil man dann am besten die regelrechte Zers. an der hellgelben oder fast weißen Farbe des am Boden angesammelten Oxyds erkennen kann, behandelt mit h. W., kocht nach dem Absetzen der Oxyde und dem Dekantieren der Fl. sechsmal mit W., das 4 bis 5% HNO_3 enthält, aus und wäscht mit h. W. nach, bis NH_3 keinen Nd. mehr gibt. $Ce(NO_3)_4$ wird selbst bei 350° nicht völlig zers. Steigt die Temp. über 350°, so enthält das Ce etwas Di. Erhitzt man das wie vor erhaltene Oxyd mit H_2SO_4, bis SO_3-Dämpfe erscheinen, löst in viel W. und konz., so erhält man in 30 cm dicker Schicht keine Absorptionsbanden des Di. Wird die aus der ersten Schmelze erhaltene Lsg. eingedampft und mit den Alkalinitraten geschm., so gewinnt man bei viermaliger Wiederholung mehr als 63% des gesamten Ce. L. M. Dennis u. W. H. Magee (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 653; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 253).

Vor der Fällung des zur Darst. der Nitrate benutzten Oxalatgemenges werden die aus dem Cerit erhaltenen Sulfate nochmals gelöst, zur Trockne gebracht und wieder mit W. aufgenommen. Man wäscht das durch Zers. des Nitratgemenges erhaltene gelbe Oxyd mit $(NH_4)NO_3$-Lsg., glüht und führt nochmals in Sulfat, Oxalat und Nitrat über, löst in konz. H_2SO_4 zu $Ce(SO_4)_2$, verwandelt durch Glühen in $Ce_2(SO_4)_3$ und krist. letzteres wiederholt um. Die La-Di-Lsg. wird ebenfalls nach Debray behandelt. P. Schützenberger (*Compt. rend.* **120**, (1895) 663, 1143). [Weiterbehandlung der cerfreien La-Di-Lsg. s. a. unter c).] Das Verf. [s. a. im Abschnitt J.] gibt eine Lsg., in der durch KOH und Cl kein Ce nachzuweisen ist. A. Bettendorff (*Ann.* **256**, (1890) 160). Einwände von Wyrouboff u. Verneuil s. bei 1. unter β) [S. 432]. Sie sind unbegründet. Wird die Temp. in der ganzen Schmelze gleichmäßig erhalten (Luftbad, ständiges Rühren), so gewinnt man gleich beim ersten Male ein CeO_2 von gutem Reinheitsgrade. Dagegen können die beim La und Di bleibenden erheblichen Mengen Ce durch Wiederholung des Schm. nicht abgeschieden werden, ohne daß gleichzeitig $La(NO_3)_3$ und $Di(NO_3)_3$ zers. werden. Außerdem ist die Ausführung etwas umständlich. C. Hauser u. F. Wirth (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 680).

δ) **Oxydation wässeriger Lösungen und Aufschwemmungen.** — *Häufig mit basischer Fällung.* — [S. a. beim chem. Verhalten der Verbb. und unter Ce und O.]

1. *Luftsauerstoff* (vorteilhafter allerdings $KMnO_4$, Cl oder Br [s. S. 439 und 445]) oxydiert beim Erwärmen, wenn man zu der Lsg. der Chloride die Carbonate der seltenen Erdmetalle setzt. CeO_2 oder basisches Ce^{IV}-Carbonat fällt aus, und die Carbonate der stärkeren Basen gehen dafür in Lsg. Das gesamte Ce wird frei von seinen Begleitern ausgeschieden, wenn das Carbonat eben zur Fällung ausreicht. Das Carbonat kann in der Lsg. erst durch Zusatz von Na_2CO_3 erzeugt werden. G. P. Drossbach (*D. R.-P.* 143106, 7. 3. 1902; *C.-B.* **1903**, II, 270; *Z. anorg. Chem.* **37**, (1904) 383).

2. *Elektrolyse* der neutralen Chloridlsgg. scheidet zunächst die am schwächsten, dann die stärker basischen Hydroxyde ab. Man verwendet eine Lsg. mit 3 g Oxyd in 200 ccm, eine Anode aus Kohle und einen kathodischen Kupferdrahtnetz-Zylinder. G. Krüss (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 60). Man elektrolysiert unreine $Ce(NO_3)_3$-Lsg., die 1% freie Säure enthält, in einer als Anode dienenden Platinschale mit 0.5 bis 0.7 Amp./qdm. und 2 Volt bei gewöhnlicher Temp., verd., wenn nach einigen Stunden die Oxydation beendet ist, mit dem zwanzigfachen Vol. W., neutralisiert mit verd. NH_3, wobei ein schwach gelber Nd. entsteht, verd. weiter, bis 1 T. Ce in 30 T. W. gel. ist, versetzt mit 1‰ ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg., wäscht den Nd. mit einer Lsg. von 5% $(NH_4)NO_3$ und 1‰ $(NH_4)_2SO_4$ sieben- bis achtmal, löst in HNO_3, dampft ein, nimmt mit W. auf, setzt zu Lsg. und Nd. 5% $(NH_4)NO_3$, elektrolysiert wieder und fährt so fort, bis die Lsg. kein Absorptionsspektrum mehr zeigt (meist nach drei Elektrolysen). Th wird aus dem Prod. durch Lösen in verd. H_2SO_4, die mit Na_2SO_4 gesättigt ist, Verwandeln in Oxalat und Nitrat und Fällen mit H_2O_2 [S. 86] entfernt. J. Sterba (*Compt. rend.* **133**, (1901) 221. Man kann bis zu 90%, G. von Knorre (*Z. angew. Chem.* **1897**, 719), in der doppelten ber. Zeit 96% bis 98% Ce^{III} in Ce^{IV} überführen, wenn die Anode groß (z. B. 380 qcm auf 0.75 Amp., 1.5 Volt),

die davon durch Diaphragma getrennte Kathode klein, die Temp. erhöht (z. B. 50°) und das Niveau im Kathodenraume stets tiefer als im Anodenraume ist. Die Oxydation der letzten 2 % bis 3 % erfordert unverhältnismäßig viel Zeit. Bei Siedehitze waren in der ber. Zeit mit 1.1 Amp./380 qcm bei 1.35 Volt schon 90 % oxydiert. G. KÖLLE (*Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* 1898, 23, 50).

3. *Wasserstoffperoxyd* scheidet aus schwach saurer, neutraler oder schwach alkal. Lsg. $Ce(OH)_4$ ab, das mit um so mehr La und Di verunreinigt ist, je stärker alkal. die Lsg. ist. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 682). In neutraler Lsg. kann sämtliches La mit in den Nd. gehen. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 84). — Man setzt zu der (La, Ce, Di) $(NO_3)_3$-Lsg. eine ziemlich große Menge NH_4NO_3, überschüssiges H_2O_2 und tropfenweise stark verd. NH_3, bis eine Probe mit H_2O_2 und NH_3 einen rein weißen Nd. gibt, kocht die Fl. mit dem orangeroten Nd., bis er hellgelb geworden ist, und wäscht mit 5%ig. NH_4NO_3-Lsg. Mit Ce scheiden sich kleine Mengen Di ab. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Soc. chim. de Paris*, 6. März **1895**; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 755). Man fügt zu der Lsg., aus der Ce zum größten Teil als basisches Sulfat [s. unter ε), S. 451] entfernt ist, unter lebhaftem Rühren ein Gemisch aus gleichen Teilen H_2O_2 und Ammoniak, bis das Filtrat mit demselben Reagens einen bläulichweißen Nd. gibt, löst den gewaschenen Nd. in HNO_3, fällt mit Oxalsäure, glüht und verfährt wie vor. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 342 [II]). Über die Vereinigung dieses Verf. mit der Hydrolyse durch NH_4NO_3 s. Verf. 1. unter ε) [S. 448]. Hat man aus der Nitrat-Lsg., die aus dem Aufschlusse von Monazitsand mit H_2SO_4 [S. 386] durch Lösen der trockenen Oxalate in sd. HNO_3, Eindampfen zum Sirup, Fällen mit k. gesättigter K_2SO_4 bei Ggw. von gepulvertem K_2SO_4, Waschen mit gesättigter K_2SO_4-[Doppelsalz?] Lsg., Kochen mit NaOH, Waschen, Kochen mit Oxalsäure-Lsg. und Behandeln mit HNO_3 erhalten ist, Th durch H_2O_2 gefällt, so fügt man zum Filtrate tropfenweise sehr verd. NH_3, bis die Mutterlauge einen weißen Nd. gibt, während das $Ce(OH)_4$ rot ist. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 205). [Weitere Reinigung des Nd. s. unter ε) (S. 449).] Ist die Hauptmenge des Ce als basisches Cerisulfat entfernt, so kann man den Rest, zusammen mit viel La und kleineren Mengen Pr und Nd niederschlagen, wenn man NH_3 bis zur beginnenden Trübung, dann H_2O_2 zufügt, schüttelt und erwärmt und dies mehrfach wiederholt. BEHRENS (88).

Acetate fällen aus h. Ce^{IV}-Lsg. quantitativ basisches Salz, l. teilweise beim Erkalten. Aus einer Ce und La enthaltenden Lsg. wird durch $NaC_2H_3O_2$ reines bzw. unwesentlich verunreinigtes Ce abgeschieden. Ist gleichzeitig Di vorhanden, so gehen einige Proz. mit in den Nd. H_2O_2 und $NaC_2H_3O_2$ scheiden aus der Lsg. eines Erdgemischs sämtliches Ce in einer Operation aus. Der Nd. ist äußerst voluminös und schwer filtrierbar. Er löst sich beim Filtrieren und Auswaschen zum Teil wieder. MEYER u. KOSS; KOSS (20). Die sofortige Abscheidung des gesamten Ce und die Unreinheit des Nd. bestätigen WYROUBOFF u. VERNEUIL (II, 338). Die Bedenken gegen das Verf. sind noch stärker als gegen das mit $Mg(C_2O_3O_2)_2$. HAUSER u. WIRTH. Auch reine Lanthansalze werden durch $NaC_2H_3O_2$ bei großem Überschusse von H_2O_2 teilweise gefällt [die Angabe von MEYER u. KOSS, sie würden nicht gefällt, ist ein Irrtum], wenn auch außerordentlich unvollkommen. KOSS (*Dissert.*, 26). — Sehr geeignet ist ein Gemenge von Magnesiumacetat mit H_2O_2. Man tropft in die sd. Lsg. von 100 g der Doppelsalze $(NH_4)_2R(NO_3)_5, 4H_2O$ in 2 l W., die mit NH_3 bis zur eben beginnenden Trübung versetzt ist und durch eingeleiteten Dampf dauernd in Bewegung erhalten wird, eine Lsg. von 50 g krist. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ in 500 ccm 2.5 %ig. oder 3 %ig. H_2O_2, bis der dunkel orangerote Nd. (von Perceriacetat; er geht bei längerem Kochen in gelbes Ceriacetat über, das schlechter zu filtrieren ist) sich nicht mehr vermehrt und das Filtrat mit NH_3 und H_2O_2 eine rein weiße Fällung gibt, und filtriert noch heiß. Zur Trennung von 2 bis 3 % mitgerissenem Di löst man den längere Zeit bei 120° getrockneten und gepulverten Nd. in HNO_3 und scheidet reines Ammoniumcerinitrat [s. unter ζ), S. 454] ab. R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 672); M. KOSS

(*Beiträge zur Abscheid. u. Best. des Cers, Dissert. Berlin* **1904**, 28). [Koss gibt nicht an, daß der rote Nd. nicht gelb werden dürfe. Er läßt den Nd. sich absetzen, dekantiert, saugt scharf ab und wäscht einigemale mit sd. W.] [S. a. Darst. von CeO_2.] Das CeO_2 enthält nur Spuren von Verunreinigungen, R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 378); bis 8% andere Oxyde, da das hoch kolloide Ce^{IV}-Acetat infolge seines starken Adsorptionsvermögens merkliche Mengen der andern Erdmetallverbb. unauswaschbar festhält, und da La und Di teilweise auch als Peroxyde gefällt werden, noch mehr allerdings bei Ggw. von $NaC_2H_3O_2$ statt $Mg(C_2H_3O_2)_2$. Indessen wird sämtliches Ce auf einmal von dem größten Teile des La und Di getrennt. HAUSER u. WIRTH. Statt vom NH_4-Doppelnitrat vom $Ce(NO_3)_3$ (aus $Ce(NO_3)_4$ durch Reduktion mit H_2O_2) auszugehen, empfiehlt sich nicht, weil dieses viel stärker sauer reagiert und in HNO_3 löslicher ist, sodaß es nicht so leicht krist. erhalten werden kann. Das Doppelnitrat wird feucht zerrieben und sorgfältig abgepreßt. Durch wiederholtes Lösen in HNO_3 und Fällen mit $Mg(C_2H_3O_2)_2$ läßt sich das Di aus dem Ce-Nd. nicht entfernen. Koss. Die Lsg. der noch stark HNO_3-haltigen Mg-Doppelnitrate wird durch NH_3 annähernd neutralisiert. Sobald in der Fl. $NH_3 + H_2O_2$ nicht mehr einen gelblichen Nd. erzeugen, wird nach Beendigung des Kochens noch ein geringer Überschuß von H_2O_2 zu der Fl. gesetzt, um die völlige Reduktion des Perceriacetats zum Ceriacetat zu verhindern. Längeres Trocknen bei 100° ist erforderlich, um sämtliches Perceriacetat, das beim Lösen in Säure die übrige Menge des Ce^{IV} zu Ce^{III} reduzieren würde, in Ceriacetat überzuführen. Das nach mehrmaligem Krist. aus starker HNO_3 in guter Ausbeute erhaltene $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ hinterläßt nach dem Glühen im Porzellantiegel ein äußerst schwach gelb gefärbtes CeO_2, und die Lsg. des Salzes läßt nach der Reduktion durch A. spektroskopisch auch in dicker Schicht eine Beimengung gefärbter Erden nicht mehr erkennen. W. HILLER (*Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 25). [Über die Vereinigung des H_2O_2- und des Cl-Verf. s. Methode 9., S. 444.]

4. Man versetzt bei Zimmertemp. langsam und unter stetem Rühren mit einer Lsg. von *Natriumperoxyd* in Eiswasser, wäscht den rotbraunen Nd. durch Dekantieren mit h. W., saugt ab, trocknet bei 120° bis 130°, wobei er heller wird, trägt in kleinen Anteilen in starke HNO_3 ein, in der er sich unter Erwärmen löst, und scheidet das Ce als Ammoniumdoppelsalz aus. Das Verf. ist bequemer als die langsamere Oxydation durch Cl bei Ggw. von KOH. Es hat vor dem Auerschen [s. unter ζ), S. 453] den Vorzug, bei jedem Gehalt an Ce anwendbar zu sein. P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 71).

5. Man kocht mit *Ammoniumpersulfat*-Lsg. (23 g in 1 l) die NH_4-Doppelnitrat-Lsg. (112 g), die aus Rückständen der Gasglühlichtindustrie erhalten ist, fügt, sobald starke Abscheidung basischer Ce^{IV}-Salze eintritt, in Anteilen stets so viel Na_2CO_3-Lsg. oder fein gepulvertes $CaCO_3$ hinzu, daß Kongopapier gerade nicht mehr gebläut, Lackmus aber noch schwach gerötet wird, kocht noch ½ Stde., wäscht den sich schnell absetzenden Nd. durch Dekantieren, später auf dem Filter, löst ihn in HNO_3, fällt durch $BaCl_2$ die SO_4'', reduziert mit H_2O_2, neutralisiert mit NH_3 und läßt dann das NH_4-Ce^{III}-Nitrat krist. O. N. WITT u. W. THEEL (*Ber.* **33**, (1900) 1315). Man kann so das Ce in einem einzigen Arbeitsgange entfernen. Es enthält aber immer noch La und Di. [Über ihre Entfernung s. unter ζ), S. 454.] R. J. MEYER u. E. MARCKWALD (*Ber.* **33**, (1900) 3003). Die Verunreinigung an Di ist recht bedeutend, selbst wenn man die zum Gelingen des Verf. erforderliche Neutralität der Lsg. peinlich aufrecht erhält. Di und La fallen in größerer Menge mit, wenn man mit einem l. Alkalisalz, als wenn man mit $CaCO_3$ neutralisiert. In letzterem Falle scheidet sich aber viel $CaSO_4$ mit ab, sodaß man bei Darst. von Ammoniumcerinitrat daneben $CaSO_4$ erhält, falls man nicht den Ce-Nd. vor dem Lösen in HNO_3 mit Alkalihydroxyd kocht. Koss (*Dissert.*, 17). Das $CaSO_4$ bildet mit den Sulfaten von La und Di wl. Doppelsalze, die sich beim Auswaschen äußerst langsam lösen. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 84). Der Nd. kann, selbst bei großem Überschusse von HNO_3, nicht vollständig in Nitrat umgewandelt werden. Neutralisiert man die freie H_2SO_4 durch vorsichtigen Zusatz von $NaC_2H_3O_2$, so wird die Fällung fast quantitativ. Die Essigsäure wird jedoch leicht zu CO_2 verbrannt, wodurch $Di(OH)_3$ mitgefällt wird. MEYER u. Koss. — Man kocht das h. Filtrat einer Nitrat-Lsg., aus der etwa 90% des Cers durch Hydrolyse in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ niedergeschlagen sind [s. Verf. 3. unter ε)],

oder die ursprüngliche Lsg., wenn nur 10 % bis 15 % Ce vorhanden sind, fügt $NaC_2H_3O_2$ zu, bis das Nitrat sich so viel wie möglich damit umgesetzt hat, und wirft in kleinen Stücken $(NH_4)_2S_2O_8$ ein, bis das Filtrat mit H_2O_2 und NH_3 einen blauweißen Nd. gibt. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1331; *Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 343). [An der ersten Stelle etwas anders.] Nach Privatmitteilung von WYROUBOFF kann das durch Fällen einer Cerisalz-Lsg. mit $(NH_4)NO_3$ oder $(NH_4)_2SO_4$ erhaltene Prod. [S. 448, 451] gereinigt werden, wenn man in wenig HNO_3 löst, red., eindampft, den Rückstand mit viel W. aufnimmt und die lebhaft sd. Lsg. fraktioniert mit $(NH_4)_2S_2O_8$ fällt. Das aus den ersten Anteilen durch Glühen erhaltene CeO_2 zeigt normales Aussehen, ist aber nicht rein weiß. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 384).

6. *Kaliumpermanganat* fällt in Ggw. von stark oder schwach basischen Stoffen $Ce(OH)_4$. [Über die Grundlagen des Verf. s. a. bei den Cersalzen.] Die Rk. [die auf Cl, WINKLER (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 410) zurückgeht] verläuft wahrscheinlich nach $3Ce^{\cdots} + MnO_4' + 8OH' + 4H_2O = 3Ce(OH)_4 + Mn(OH)_4$. Der praktische Verbrauch an $KMnO_4$ ist [wegen Autoxydation des $Ce(OH)_3$, R. J. MEYER u. SCHWEITZER] erheblich kleiner. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 683). Die Trennung wird besser in Ggw. merklicher Mengen freier HNO_3 als bei vollkommener Neutralität. Zum Neutral. scheint Na_2CO_3 am einfachsten und zweckmäßigsten zu sein. Nicht wünschenswert ist eine Metallverb., die von Oxalsäure gefällt wird oder sich nicht leicht von den seltenen Erden trennen läßt, wie ZnO [nur für analytische Zwecke brauchbar, C. R. BÖHM (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1130)] oder $CaCO_3$. MgO liefert nicht so gute Ergebnisse wie Na_2CO_3 und ist nicht so leicht zu dosieren. E. J. ROBERTS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **31**, 350; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 307). Für anal. Zwecke sind [s. a. unten] ZnO und MgO am besten. Anwendbar sind auch Borax, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3. V. LEHNER u. C. C. MELOCHE (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 70). Der Nd. enthält viel La, BEHRENS; mindestens 3 bis 4 % $(La,Di)_2O_3$, wenn Ce möglichst vollkommen getrennt werden soll, wozu auf 1 Mol. $KMnO_4$ 4 Mol. Na_2CO_3 nötig sind. Ist völlige Abscheidung des Ce nicht nötig, so fällt man mit weniger Na_2CO_3 und erhält dann im $Ce(OH)_4$ neben La recht wenig Di. Man muß (für analytische Zwecke) das Verhältnis von Ce im Ausgangsgut ermitteln und kann $Mn(OH)_4$ nach der Oxalatmethode nur unvollkommen und mit erheblichem Verlust vom Ce trennen. HAUSER u. WIRTH. Auch $Ce(OH)_3$ geht durch $KMnO_4$ in $Ce(OH)_4$ über. Setzt man zur Lsg. einen kleinen Überschuß an $KMnO_4$ und die ber. Menge Alkali, so fällt Ce quantitativ, mit ihm auch eins der Di-Elemente, das durch wenig verd. HNO_3 größtenteils zu entfernen ist. Das Ce^{IV} wird in das $(NH_4)NO_3$-Doppelsalz übergeführt. Bei Ggw. großer Mengen freien Alkalihydroxyds und Abwesenheit von NH_4-Salzen kann statt MnO_2 Alkalimanganat entstehen. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **29**, (1896) 2453). Durch 10- bis 20 %ige HNO_3, besser durch verd. HCl wird aus dem Nd. die Hauptmenge des La und Di entfernt, während sich nur wenig $Ce(OH)_4$ löst. Die Bedenken von MEYER u. SCHWEITZER treffen nicht zu. HAUSER u. WIRTH (684). Setzt man zu Ceritchlorid-Lsg. Ceritcarbonate, sodaß gerade sämtliches Ce fallen kann, und $KMnO_4$ oder ein anderes kräftiges Oxydationsmittel, so wird von seinen Begleitern freies Ce erhalten. Die Ceritcarbonate können erst in der Lsg. durch Na_2CO_3 gebildet werden. G. P. DROSSBACH (*D. R.-P.* 143106, 7. 3. 1902). Die Methode entfernt kleine Mengen La aus dem Ce so vollständig, daß sie spektroskopisch nicht mehr aufzufinden sind. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 382). [Eine für den Zweck besonders geeignete Abänderung des Verf. ist die folgende.]

Man gibt in die h. Nitrat-Lsg. die vorher bestimmten Mengen $KMnO_4$ und Natriumhydroxyd (letzteres auf jeden Fall in Lsg.) und kocht 1/2 Stunde, wobei die Lsg. durch $KMnO_4$ gefärbt bleiben muß, setzt, wenn nötig, noch dieses oder, falls nicht sämtliches Ce gefällt ist, NaOH zu, filtriert und wäscht durch Dekantieren. Technisches Cercarbonat löst man in roher

HNO_3, kocht kurze Zeit zur Abscheidung des meisten SiO_2, dekantiert, filtriert, neutralisiert mit demselben Carbonat und setzt davon [vgl. a. DROSSBACH unter 1., S. 436] und von $KMnO_4$ die ber. Menge zu. Der Nd. enthält 0.3 bis 0.8% Di_2O_3, das Filtrat etwa 0.5% Ce_2O_3; nichts, wenn man NH_3 oder Alkalihydroxyd statt des Carbonats anwendet. Aus dem Nd. entfernt man die Verunreinigungen, die durch überschüssiges Alkalihydroxyd mit niedergerissen sind (Di, überschüssiges $Ce_2(CO_3)_3$ und Y-Verbb.) durch Digerieren mit 10 bis 20%ig. k. HNO_3. Mn bleibt im Nd. Starke w. HNO_3 gibt nacheinander Lsgg., die immer reineres Ce liefern. Dieses wird in das NH_4-Doppelnitrat übergeführt. Die cerfreie Lsg. wird durch Kochen mit A. von Mn befreit, eingedampft und mit NH_4NO_3 krist. C. R. BÖHM (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1131). Der Nd. wird vor dem Lösen in konz. HNO_3 vorteilhaft stark getrocknet. C. R. BÖHM (*Die Darst. der selt. Erden, Leipzig* **1905**, I, 143). Ist neben viel Ce sehr viel La, aber nur eine Spur Pr zugegen, so setzt man etwas mehr $KMnO_4$, als die Titration ergab, und dann zu der sd. Lsg. unter ständigem Rühren stark verd. NaOH zu. Das Gemenge läßt sich gut absaugen und auswaschen. Das Filtrat muß rot und neutral sein. Hat man viel La und Ce, wenig Pr und eine Spur Nd, so fällt man mit 90% der erforderlichen Mengen $KMnO_4$ und NaOH, löst den Nd., der sich nicht so gut wie der vorige waschen läßt, in HCl, fällt mit Oxalsäure (wodurch aus stark saurer Lsg. nur Spuren Mn mit niedergerissen werden), löst in HNO_3 und fällt mit Oxalsäure. [Weiterverarbeitung nach dem auf S. 462 beschriebenen Mg-Doppelnitratverf.] W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 204).

Man erhitzt die Nitratlsg. der seltenen Erdmetalle in einer großen Porzellanschale zum Sieden, neutralisiert, wenn nötig, mit Natriumcarbonat, fügt $KMnO_4$-Lsg. in kleinen Anteilen zu, bis die Rotfärbung gerade bestehen bleibt, versetzt die dauernd nahe beim Sdp. erhaltene Fl. unter ständigem Rühren sehr langsam mit einer Lsg., die 158.03 g $KMnO_4$ (1 Mol.) und 424 g (4 Mol.) Na_2CO_3 enthält, wobei die Fl. dauernd sauer bleiben muß (sollte die schwache $KMnO_4$-Farbe verschwinden, so wird ein wenig reines $KMnO_4$ zugesetzt), gibt gegen Ende der Ausfällung des Ce geringe Mengen der gemischten Lsg. oder von Na_2CO_3 zu, bis die Fl. nahezu neutral gegen Lackmus ist, aber noch schwache $KMnO_4$-Farbe zeigt (zur vollständigen Fällung des Ce muß völlig neutral gemacht werden; Spuren von Ce im Filtrate schaden gewöhnlich bei der fraktionierten Kristallisation nicht), erhitzt 10 Min., rührt um, filtriert heiß, wäscht den Nd. mit sd. W., bis das Filtrat durch NH_3 nicht mehr gefällt wird, löst den Nd. in starker HCl [diese ist der sonst gebräuchlichen HNO_3 vorzuziehen, HAUSER u. WIRTH], verd., fällt mit Oxalsäure, führt in Nitrat über und wiederholt die beschriebene Arbeitsweise. So erhält man aus einem Gemisch mit 35 bis 40% Pr und Nd reines Ce. Aus dem bei dem einmaligen Arbeitsgange gefallenen Nd. lassen sich die letzten Spuren Pr und Nd durch h. verd. HNO_3 nicht entfernen. ROBERTS. Man neutral. Nitrat- oder Chloridlsg. durch tropfenweisen Zusatz von Na_2CO_3-Lsg. unter kräftigem Schütteln sorgfältig, bis eine Trübung eben bestehen bleibt und läßt, a) wenn es sich um vollständige Abscheidung der Ce handelt, zu der auf 60° bis 70° erhitzten, durch selbsttätiges Rühren in ständiger starker Bewegung gehaltenen Lsg. eine Lsg. von 1 T. $KMnO_4$ und 9 T. $Na_2CO_3,10H_2O$ langsam so lange zutropfen, bis die über dem Nd. stehende Fl. rot gefärbt bleibt, oder verwendet, b) wenn ein möglichst reines Ce dargestellt werden soll, eine Lsg. von 1 T. $KMnO_4$ und 5 T. $Na_2CO_3,10H_2O$. Da der Endpunkt der Rk. (plötzliches Kräftigerwerden der von Anfang an bestehenden Rotfärbung) unsicher ist, ermittelt man (was man auch bei a) [s. Original] kann) besser in einer Probe den Gehalt der ursprünglichen neutralisierten Lsg. an Ce (durch Titration mit MgO und n/10.$KMnO_4$) und setzt dann auf 1 g CeO_2 0.31 g $KMnO_4$ und höchstens 1.66 g $Na_2CO_3,10H_2O$ zu. Der schmutzig gelbe bis

graue Nd. von CeO_2, das nur sehr geringe Mengen Di und wohl auch Spuren von Manganoxyden enthält, (löst sich in verd. HNO_3 meist völlig zu einer kolloiden Fl., aus der sich bei einigem Stehen MnO_2 abscheidet; beim Vers. der Überführung in Ammoniumcerinitrat tritt leicht teilweise oder vollständige Reduktion des Ce ein) wird in h. konz. HCl unter Zusatz von etwas H_2O_2 gelöst. Man fällt die saure stark verd. Lsg. durch einen Überschuß von Oxalsäure, zers. den Nd. durch Kochen mit NaOH, fügt in der Kälte H_2O_2 zu, kocht, bis der Nd. rein gelb ist (völlige Zers. der Ceritoxide) (oxydiert man in der Hitze, so entsteht größtenteils unl. Cerocerihydroxyd), wäscht ihn, löst in konz. HNO_3 und führt in Ammoniumcerinitrat über. Schon dessen erste Kristallisation gibt ein blaßgelbes Oxyd, also ein annähernd chem. reines Cer. R. J. Meyer u. A. Schweitzer (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 116). Um Ce von kleinen Mengen La zu befreien [s. a. bei CeO_2], wird zur neutralen Lsg. bei gewöhnlicher Temp. eine Lsg. von 1 Mol. $KMnO_4$ und 6 Mol. Na_2CO_3 bis zur bleibenden Rötung gesetzt, schwach mit HNO_3 angesäuert und schnell filtriert. Den lanthanfreien Nd. behandelt man mit HCl und Oxalsäure, glüht das $Ce_2(C_2O_4)_3$ und entfernt die hell bräunliche Färbung durch mehrfache Behandlung mit SO_2 und konz. HCl. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 383). Bei Ggw. von nicht zu viel Ce trägt man in die neutrale k. Lsg. (6 Mol. $Ce(NO_3)_3$) die von $KMnO_4$ (2 Mol.) und Na_2CO_3 (8 Mol.) unter Umrühren ein, nutscht ab, entfärbt die Fl. durch einige Tropfen H_2O_2, rührt eine kleine Menge Magnesia alba ein und krist. $MgLa(NO_3)_5$, wobei der dunkelbraune Mn-Schlamm gelegentlich abgenutscht wird. W. Muthmann u. L. Weiss (*Ann.* **331**, (1904) 9).

Man fällt einen Teil des Ce durch $KMnO_4$ und Magnesia, wenn Ce außerordentlich überwiegt, [die weitere Scheidung erfolgt durch Kristallisation der Mg-Doppelnitrate, s. S. 462] oder bei Ggw. von viel Ce, sehr viel La und einer Spur Pr, nachdem letztere durch fortgesetztes Krist. entfernt ist. Schließlich wird $La_2(Ce_2O_4)_3$ abgeschieden, verglüht, in HNO_3 gel. und wieder durch Oxalsäure gefällt. So werden Mg, Alkalien und Spuren von Mn entfernt. Das Ca wird durch das Kristallisations-Verf. beseitigt. W. Feit u. K. Przibylla (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 204). Man versetzt (für anal. Zwecke) die Nitrat- oder Chloridlsg. mit Zinkoxyd [vgl. oben, S. 439] bis zur beginnenden Trübung und kocht mit gepulvertem $KMnO_4$, bis die Lsg. rot wird. Der Ce-Nd. enthält noch La und Di. F. Stolba (*Ber. Böhm. Ges.*, 20. Dez. **1878**; *J.-B.* **1878**, 1059). S. a. G. P. Drossbach (*Ber.* **35**, (1902) 2830). Man rührt in die fast neutralisierte Nitrat-Lsg., die nach Vorbehandlung der Oxyde mit HNO_3 [S. 433] und Krist. des Ammoniumcerinitrats [s. S. 453] erhalten ist, gesiebtes ZnO in genügender Menge ein, fügt konz. $KMnO_4$-Lsg. zu, bis auch nach längerem Rühren die Rotfärbung bleibt, filtriert und wäscht (leicht!). Ausführung sauber und bequem. Der Nd. enthält Di nur in Spuren. Aus dem cerfreien Filtrat (Prüfung mit $NaC_2H_3O_2$ und H_2O_2) fällt man nach Versetzen mit Essigsäure Zn durch H_2S, fällt mit Oxalsäure, verglüht (die Oxyde müssen gelbbraun statt rostfarben bei Anwesenheit von Ce sein), löst in HNO_3, entfernt Y-Metalle durch das K-Doppelsulfat [s. unter G. (S. 415)] und Di durch MgO [s. Verf. 4. auf S. 473]. W. Muthmann u. H. Rölig (*Ber.* **31**, (1898) 1719); H. Roelig (*Beiträge z. Kenntnis d. seltenen Erden des Cerits, Dissert., München* **1918**, 27). Die unl. Natriumdoppelsulfate (*Fraktion A* von S. 415) werden in die Hydroxyde verwandelt. Man wäscht mit sd. W., löst in HNO_3, neutralisiert, rührt stark durch einen Motor und trägt nach einander überschüssiges ZnO und $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rotfärbung ein. Die Hydroxyde erhält man durch Kochen der unl. Na-Doppelsulfate mit überschüssigem NaOH. Oxalate, die große Mengen La, Pr und Nd enthalten, glüht man und löst in HNO_3. Solche, die viel Ce aufweisen, verwandelt man in die Sulfate und gießt deren Lsg. in ziemlich starke und sd. NaOH-Lsg. Der Nd. (*Fraktion C*) enthält die Peroxyde des Mn, Ce und Th, sowie etwas La, Pr und Nd. Das Filtrat, das auch etwas später zu trennendes Ce aufweist, wird mit Na_2SO_4 gesättigt. Der gewaschene Nd. (*Fraktion D*) enthält La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd. Aus dem Filtrat werden wenig Ytteritmetalle durch überschüssige Oxalsäure gefällt und mit Fraktion B vereinigt. Man löst *Fraktion C*

in starker HCl, fällt Th und Ce durch festes Na_2SO_4 (etwas in Lsg. bleibendes Th wird durch Oxalsäure oder festes K_2SO_4 abgeschieden), wäscht den Nd. mit Na_2SO_4, kocht ihn mit überschüssigem NaOH, löst den mit sd. W. gewaschenen Nd. in HNO_3, neutralisiert mit NH_3 und fällt Th (*Fraktion E*) als $Th_4O_7N_2O_5$ durch einige Minuten dauerndes Kochen mit H_2O_2. [Siehe die Methode 10. von WYROUBOFF u. VERNEUIL auf S. 86.] Enthält das H_2O_2 Phosphorsäure, so fällt unl. Cerophosphat mit. Der unreine Th-Nd. wird gereinigt durch Behandlung der Nitrat-Lsg. mit überschüssigem w. $(NH_4)_2C_2O_4$. Der lösliche Teil kann in das Oxalat verwandelt und wieder mit w. $(NH_4)_2C_2O_4$ behandelt werden. Man kann auch das $Th(C_2O_4)_2$ in $(NH_4)C_2H_3O_2$ lösen und so von den Ce-Metallen (*Fraktion F*) trennen [S. 394] oder in die Acetylaceton-Verb. verwandeln [s. Methode 19. auf S. 88] oder nach dem Sulfat-Verf. [s. Methode 5. auf S. 85] arbeiten. Zum Filtrat von *Fraktion E* oder zu der aus *Fraktion F* erhaltenen Nitrat-Lsg., die mit NH_3 neutralisiert und durch H_2O_2 völlig von Th befreit ist, fügt man so viel $(NH_4)NO_3$, daß das Doppelsalz entsteht, überschüssiges $KMnO_4$ und eine unzureichende Menge $Zn(OH)_2$-Aufschwemmung, weil bei völliger Fällung des Ce auch Pr und Nd in den Nd. übergehen, erhitzt durch Dampf, wäscht den Nd. mit etwas $(NH_4)NO_3$ enthaltendem W., löst in konz. HCl (*Lösung G¹*), verd. und fällt Ce durch Oxalsäure (*Fraktion G*). Zur Befreiung von etwas gewöhnlich vorhandenem Zn und Mn behandelt man mit einem kleinen Überschuß an H_2SO_4, raucht ab, löst in k. W., erhitzt das Filtrat auf dem Wasserbade und wäscht das ausfallende Sulfat mit sd. W. Das daraus erhaltene Oxyd soll nur einen schwach gelben Ton haben. Auf Ggw. von Pr ist zu achten. *Lösung G¹* wird wieder mit ZnO und $KMnO_4$ behandelt, der Nd. mit *F* gemischt, aus dem Filtrat durch überschüssige Oxalsäure La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd gefällt (*Fraktion H*). C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 989). [Über die Weiterverarbeitung der Fraktionen D und H s. im Abschnitt H, c), über die der Fraktion B im Abschnitt J.]

Man oxydiert mit $KMnO_4$ in Ggw. von Quecksilber(2)-oxyd. S. Verf. 8. unter H, c¹, β) [S. 475]. — Über Benutzung des $KMnO_4$ zur Oxydation des $Ce(JO_3)_3$ s. Verf. 12. [S. 447].

7. Man kocht die verd. Lsg. der Ceritoxyde in HNO_3 mit *Bleiperoxyd*, wobei sie sich durch B. von Cerisalz orangerot färbt, dampft zur Trockne ab, erhitzt zum Verjagen eines Teils der Säure [bis die braune M. hellgelb geworden ist, ROBINSON], kocht mit HNO_3 enthaltendem W. aus, wobei La und Di in Lsg. gehen, Ce^{IV} ungel. bleibt, löst den Nd. in HNO_3, entbleit mit H_2S und fällt die jetzt Ce^{III} enthaltende Lsg. mit Oxalsäure. Mit dem Filtrat verfährt man zur Fällung von La und Di ebenso. T. M. DROWN bei W. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **37**, (1864) 352; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 396). So bleiben Spuren von Di im Cer. BRAUELL (*Dissert.*, 11). Fast sämtliches Ce wird als basisches Nitrat erhalten. ROBINSON. Man löst unreines basisches Ceriumsulfat (aus Handels-Oxalat [nach Verf. 2. unter ε), S. 450] dargestellt) in starker HNO_3, kocht mit etwas PbO_2, bis $Ba(NO_3)_2$ keinen Nd. mehr gibt, läßt absetzen, dampft die klar abgegossene Lsg. auf dem Wssb. zum dicken Sirup ein, kocht mit verd. HNO_3 (25 ccm konz. in 1 l), saugt das fast quantitativ fallende basische Nitrat ab, wäscht etwas mit verd. HNO_3, trocknet auf dem Wssb. ein, zerreibt die harte M., durchtränkt mit sd. verd. HNO_3, erhitzt auf dem Wssb., gießt ab, saugt ab und wäscht mit verd. HNO_3, bis die Lsg. in HCl nach Konz. keine Spur eines Absorptionsspektrums des Di zeigt. Man erhitzt dann mit HCl, befreit vom größten Überschuß durch Verdampfen, leitet in die wss. Lsg. H_2S, in das gekochte und von neuem filtrierte Filtrat Cl, läßt stehen, bis sich das $Fe(OH)_3$ abgesetzt hat, fällt mit Oxalsäure und wäscht mit 2 %ig. HCl sowie sd. Wasser. H. ROBINSON (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 150; *Chem. N.* **50**, (1885) 251). Man kocht die Sulfate mit HNO_3 und so viel Mennige, daß sämtliches SO_4'' an Pb gebunden wird. Die Lsg., die das Ce als Cerinitrat, außerdem $Pb(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ und $Di(NO_3)_3$ enthält,

wird durch Zusatz von nicht überschüssiger H_2SO_4 von Pb befreit, vom $PbSO_4$ abgegossen, zum dicken Sirup eingeengt und in viel W. gegossen. Hierbei scheidet sich der größte Teil des Ce als basisches Nitrat aus. Man bereitet daraus Cerosulfat, entfernt den Rest des Pb durch H_2S und läßt kristallisieren. H. ZSCHIESCHE (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 68). Es ist vorteilhaft, in umgekehrter Reihenfolge zuerst basisches Cerisulfat nach BUNSEN [s. unter ε), S. 449] darzustellen, dieses nach GIBBS mit PbO_2 zu behandeln, endlich als basisches Nitrat zu fällen. Man löst das durch Dekantieren gewaschene basische Cerisulfat in H_2SO_4, versetzt mit konz. HNO_3 und mit Mennige und kocht anhaltend und heftig, wobei Mennige und HNO_3 in Anteilen so lange zugesetzt werden, wie die Lsg. noch durch Bleiessig nachweisbare H_2SO_4 enthält, auch die verdampfte HNO_3 ab und zu ersetzt wird. Nach dem Absetzen des Pb-Nd. wird die klare Lsg. abgezogen, der Rückstand wiederholt mit HNO_3 auf dem Wasserbade digeriert, worauf man sämtliche Lsgg. zum Sirup verdampft, so weit dieses möglich ist, ohne bei der späteren Fällung des Ce eine gleichzeitige Abscheidung von basischem Didymsalz zu bewirken. Aus dem Sirup fällt man durch viel h. W. basisches Cerinitrat, wäscht den Nd. durch 20maliges Dekantieren mit h. W., zuletzt auf dem Saugfilter, übergießt ihn in einer Platinschale mit konz. H_2SO_4 und erhitzt zum mäßigen Glühen, bis von überschüssiger H_2SO_4 freies weißes Cerosulfat entstanden ist. Es ist noch durch Auflösen in W., Filtrieren, Entbleien mit H_2S und Kristallisieren zu reinigen. H. BÜHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 236). Das Verf. ist kurz und sicher. BRAUELL (*Dissert.*, 11). Auf ähnliche Weise erhält man sehr reines CeO_2, aber von 45 % CeO_2 im Ausgangsgemische nur die Hälfte, weil der dichte Nd. schwer auswaschbar ist, die Sulfate in dem Waschwasser und $PbSO_4$ in der starken HNO_3 ll. sind. P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 69). Das nicht quantitative Verf. ist für präparative Zwecke zu teuer und verunreinigt das Gut. G. KÖLLE (*Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**, 24). Das aus dem Oxydationsprod. mit PbO_2 und H_2SO_4 erhaltene Luteokobalticerocerisulfat [*ds. Handb.* V, **1**, 312] weist Di auf. C. H. WING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, (1870) 358).

8. *Chlor-Verfahren.* — Man fällt die Chlorid-Lsg. durch viel überschüssige Kalilauge und leitet durch die den Nd. verteilt enthaltende Fl. [die deutlich alkal. ist und auf dem Wasserbade erwärmt wird, O. N. WITT (*Chem. Ind.* **19**, (1896) 156)] anhaltend Cl, wobei sich Di und La lösen, Ce als gelbes $Ce(OH)_4$ ungel. bleibt. Das Gemisch wird 24 Stunden verschlossen hingestellt und filtriert. C. G. MOSANDER (*Förh. Skand. Naturf.* **1842**, 387; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 276; *Phil. Mag.* [3] **28**, (1846) 241). Das $Ce(OH)_4$ enthält noch viel La und Di, die bei mehrmaliger Wiederholung des Verf. in Lsg. gehen. Man löst in sd. HCl und fällt mit Oxalsäure. WATTS (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 131). Man löst das La und Di enthaltende Ceroxyd in HCl, fällt mit NaOH, behandelt mit Cl, wiederholt dieses fünf- bis sechsmal, solange die konz. Ce^{IV}-Lsg. noch die Absorptionsstreifen des Di erkennen läßt, löst in HCl, fällt mit Oxalsäure, befreit das durch Glühen erhaltene Oxyd durch Waschen mit W. von Alkalien, löst es unter Beihilfe von SO_2 in H_2SO_4, reinigt die Lsg. durch H_2S und verdunstet bis zur Kristallisation des Sulfats. S. JOLIN (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 14, 14; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 533). Man wäscht mit 5 %ig. KCl-Lsg., löst in HCl und fällt mit Oxalsäure. WITT. Um große Mengen Gut (aus Monazitsand) in kurzer Zeit verarbeiten zu können, füllt man in drei Flaschen von je 15 bis 20 l Inhalt je 8 bis 10 l der mäßig verd. Nitrat-Lsg., fügt starke KOH-Lsg. bis zur deutlichen alkal. Rk. zu, füllt mit W. bis 15 cm von oben auf, verbindet die drei Flaschen, leitet in die erste einen schnellen Cl-Strom, schüttelt von Zeit zu Zeit, nimmt, wenn kein Cl mehr aufgenommen wird, die erste Flasche heraus und bringt dafür eine mit frischer Beschickung an das Ende der Reihe u. s. f. Man läßt den Nd. sich absetzen, filtriert, wäscht wiederholt, löst in HCl, fügt KOH hinzu und leitet wieder Cl ein. L. M. DENNIS u. E. M. CHA-

MOT (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 802). Das Einleiten von Cl in die verd. Nitrat-Lsg. dauert bei 2 kg Allanit 4 bis 5 Tage, das Waschen des sich sehr langsam absetzenden $Ce(OH)_4$ beinahe eine Woche. Löst man in HCl und wiederholt die Behandlung mit Cl noch sechsmal, so zeigt die konz. HCl-Lsg. in 10 cm Dicke keine Absorptionsbanden des Di. Man leitet in die fast mit NH_3 neutralisierte Lsg. bei 70° H_2S, filtriert sehr wenig CuS ab, kocht, filtriert, versetzt mit konz. Oxalsäure-Lsg., befreit durch h. 2 % ig. HCl von Fe, trocknet und glüht. Das CeO_2 ist hell chamoisgelb. L. M. DENNIS u. W. H. MAGEE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 652; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 252). Die MOSANDERsche Methode ist die beste zur Abscheidung des Cers. CLEVE. Sie ist lästig und langwierig. STÜTZEL (*Dissert.*, 31). Selbst bei 20 Stunden langem Einleiten von Cl in die Lsg. von 1 kg Oxyden fällt Ce nicht völlig. Bei weitem vorzuziehen ist das $KMnO_4$-ZnO-Verf. [S. 441], MUTHMANN u. RÖLIG; für die Darst. größerer Mengen Ce das $KMnO_4$-Na_2CO_3-Verf. [S. 440]. Man muß von vornherein so viel KOH zusetzen, daß sicher sämtliches Ce in $Ce(OH)_4$ übergeht, ehe die Lsg. durch HCl (aus Cl und H_2O) sauer wird, da sonst ein Teil des Ce^{III} unoxydiert bleibt und sich mit $La(OH)_3$ und $Di(OH)_3$ löst, während $Ce(OH)_4$ in ein wl. kolloides Cerichlorid verwandelt wird. Da diese große Menge KOH durch Cl erst neutralisiert werden muß, ehe die Trennung beginnt, ist das Verf. sehr zeitraubend. Der Bodenkörper hält, offenbar durch Adsorption, merkliche Mengen der andern Erden sehr hartnäckig fest. Es ist vorteilhaft, vorher Ce^{III} zu oxydieren. [S. unten, Verf. 9.] O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 692, 686). HCl löst auch $Ce(OH)_4$. P. E. BROWNING u. E. J. ROBERTS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **29**, (1910) 46; *Z. anorg. Chem.* **64**, (1910) 302). Man muß HCl in dem Maße, wie sich $Ce(OH)_4$ bildet, neutralisieren. G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **38**, (1895) 382). Da Ce bei Ggw. eines Überschusses der andern Erdmetalle Neigung zur B. eines komplexen „Paraoxyds" [vgl. a. Verf. 1. unter β) (S. 432)] hat und dieses fast unl. in h. HNO_3 ist, muß man nach der ersten Fällung mit konz. H_2SO_4 behandeln und das Verf. sehr oft wiederholen. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 337). Die Lsg. enthält schon nach der ersten Behandlung keine Spur Ce. Die Methode ist der Krist. der NH_4-Doppelnitrate [s. unter ζ), S. 453] vorzuziehen; ist nicht so bequem und schnell ausführbar wie das Na_2O_2-Verf. [S. 438]. P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 70). Benutzt man NaOH statt KOH, so löst sich etwas Cer. WITT.

9. *Abänderungen des Chlor-Verfahrens.* — Wendet man gefälltes **Bariumcarbonat** anstelle des NaOH an, so scheidet sich $Ce(OH)_4$ außerordentlich langsam ab und reißt viel Nd mit. HAUSER u. WIRTH (687). — Man setzt zur Chlorid-Lsg. **Natriumacetat** und leitet Cl ein oder fällt durch NaClO und erhitzt. O. POPP (*Ann.* **131**, (1864) 359). Man muß mit verd. $NaC_2H_3O_2$-Lsg. den aus basischem Acetat bestehenden Nd. waschen, da W. merklich löst. Trotzdem geht etwas Ce in Lsg. Der Nd. ist frei von La und Di. C. ERK (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 100; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 476). Er enthält viel La, namentlich bei Zusatz von ein wenig NH_3, das die Fällung des Ce sehr befördert. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 84). Durch Wiederholung des Verf. wird das Ce vom Di befreit. H. BÜHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 218). — Man oxydiert durch **Chlorkalk** in 90 % der ber. Menge. So erhält man aus der mit KSH gereinigten Lsg. des technischen Cercarbonats in HCl im ausgewaschenen Nd. wenig Di, aber mehr als 2 % La_2O_3 und Ytteritoxyde. Man löst ihn entweder in HNO_3 und krist. Ammoniumcerinitrat oder rührt vorteilhafter den Preßkuchen mit h. wss. Oxalsäure und etwas HCl an, wäscht Ca, Fe usw. fort, behandelt mit Na_2CO_3 in großem Überschuß, löst in HNO_3 und krist. Ammoniumceronitrat [s. S. 454]. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **33**, (1900) 3506). — Man fällt zunächst basisches Salz [s. unter ε), S. 447] und läßt dann Cl auf das Hydroxyd längere Zeit wirken. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 227). Das Hypochlorit-Verf. liefert kein so reines Prod. wie das basische Sulfat [unter ε) (S. 449)]. Man kann Ce und einen Teil des La durch Hypochlorit und Acetat fällen, aus dem Filtrate Formiate [s. S. 420 und unter c)] fällen und diese lösen. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 86, 88). — Man versetzt die Lsg. mit NH_3, bis sie eben dauernd danach riecht (überschüssig zugegebenes NH_3 wird durch kurzes Erhitzen beseitigt), gibt k. 3 % ig. **Wasserstoffperoxyd** in kleinen Anteilen zu, bis sich die gelbe Farbe des Nd. ($Ce(OH)_4$ und $(La,Di)(OH)_3$) nicht mehr vertieft (großer Überschuß an H_2O_2 red. $Ce(OH)_4$ und verwandelt $(La,Di)(OH)_3$ teilweise in unl.

Perhydroxyd), und leitet unter gutem Rühren lebhaft Cl ein, sodaß man die Blasen gerade noch zählen kann. La und Di gehen als Hypochlorite in Lsg. Ist noch Di im Unl., so löst man in w. verd. HNO_3 unter Zusatz von etwas H_2O_2 und wiederholt das Verf. Zur Darst. größerer Mengen Ce ist die $KMnO_4$-Na_2CO_3-Methode [S. 440] geeigneter. HAUSER u. WIRTH (689). Man fällt $Ce(OH)_3$ durch KOH, oxydiert das gewaschene in KOH-Aufschwemmung durch Cl, löst in HCl unter Zusatz von H_2O_2, fällt $Ce(OH)_3$, wäscht und wiederholt das Verf. Man fügt zu dem K-Doppelsulfat aus 50 g Monazitoxalaten, nach Behandlung mit HCl, $(NH_4)_2C_2O_4$, KOH [S. 388], Wasser [wohl etwa 500 ccm] und 20 ccm konz. HCl, digeriert auf dem Wssb. $^1/_2$ Stunde, gießt die Lsg. in eine Schale, verfährt mit dem Rückstande wie vor, bis er völlig gel. ist (250 ccm HCl), erhitzt mit überschüssigem festen KOH, bis das Filtrat cerfrei ist, wäscht auf einem Büchner-Filter mit h. W., schwemmt durch andauerndes Rühren in 2100 ccm W. und 200 g KOH auf, leitet bis zur völligen Sättigung (20 Stdn.) langsam Cl ein, läßt absetzen, wäscht dreimal durch Dekantieren mit W. und dann auf dem Filter mit h. W. recht sorgfältig (die Farbe des geglühten Oxyds hatte sich nur wenig verbessert, vielleicht weil die Konz. der KOH zu gering war), löst den gelben Nd. in 1500 ccm W. und 150 bis 200 ccm konz. HCl bei Ggw. von etwas H_2O_2, setzt KOH zu, kocht, filtriert, wäscht sorgfältig, schwemmt in $1^1/_2$ l Fl. mit 1000 g KOH auf, leitet Cl ein, zieht die Fl. ab, rührt mit 1 l KClO-Lsg. (20%ig. KOH) 5 Stunden durch, zieht ab, wäscht und wiederholt das Lösen in HCl, Fällen mit KOH und Einleiten von Cl mehrmals. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 519, 522).

10. *Brom* ist anstelle von Cl, $KMnO_4$ oder Luft zur Oxd. des in Chloridlsg. aufgeschwemmten Carbonats geeignet. [Vgl. S. 436.] DROSSBACH. Man behandelt die Lsg. der Oxyde mit einem geringen Überschuß von NaOH oder KOH, setzt der Aufschwemmung der Hydroxyde in der alkal. Fl. Br oder Br-W. in deutlichem Überschuß zu, läßt das Gemisch so lange auf dem Dampfbade, bis der größere Teil des freien Br ausgetrieben ist, filtriert den Rückstand ab, wäscht ihn aus und wiederholt das Verf. vier- bis fünfmal, bis der Rückstand nach dem Lösen in Säuren keine Di-Banden mehr zeigt. [Über das Verf. s. auch unter c).] Cl und J wirken zu unvollständig, um praktisch verwertbar zu sein. BROWNING u. ROBERTS. Behandelt man eine Acetat-Lsg. mit Br, so bleibt, wie durch Cl, immer etwas Ce in Lsg. ROELIG (*Dissert.*, 28); MUTHMANN u. RÖLIG. S. a. L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 693).

11. *Kaliumbromat* fällt $Ce(NO_3)_3$ in schwach saurer oder in neutraler (Ggw. von Marmor-Stücken) sd. Lsg. vollkommen als basisches Cerinitrat [als dieses allein, JAMES u. GRANT] im Gemenge mit wechselnden Mengen Ceribromat, bei sorgfältigem Arbeiten frei von andern seltenen Erden. Pulvriger Marmor, $PbCO_3$, $ZnCO_3$, ZnO, $CuCO_3$, CuO machen die Lsg. zu schnell alkal., sodaß die Oxydation unvollkommen und der Nd. mit Di usw. verunreinigt wird. Magnesit wirkt langsamer und hält in seinen Höhlungen Ce zurück. Dolomit könnte den Marmor ersetzen, wenn er genügend rein wäre. Bei Verarbeitung großer Mengen konz. Lsgg. wird $KBrO_3$ in geringem Überschuß benutzt und die Einw. unterbrochen, wenn noch etwa 1% Ce in Lsg. ist, um nach dem Auswaschen mit 5%ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. ein hellgelbes Oxyd zu erhalten, dessen gesättigte Nitratlsg. in 20 cm dicker Schicht keine Spur eines Absorptionsspektrums zeigt. Man erhält in wenigen Stdn. erhebliche Mengen reiner Ce-Verbb. C. JAMES u. L. A. PRATT (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1326; *Chem. N.* **104**, (1911) 61). Über Einzelheiten bei diesem Verb. s. a. im Abschnitt J.] Man setzt $KBrO_3$ in geringen Überschuß zu der sd. konz. fast neutralen Nitrat-Lsg. (z. B. aus Monazit nach Entfernen des Th), fügt, wenn Br entweicht, etwas Marmor in Stücken zu, kocht einige Stdn., bis (mit H_2O_2) fast kein Ce mehr nachzuweisen ist, entfernt die Marmorstücke, läßt absetzen, filtriert (kocht bei Ggw. von viel Ce auf ein kleines Vol. ein) und wäscht den Nd. mit salpetersaurem W. oder 5%ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. Bei konz. Lsgg. läßt man zweckmäßig 1% Ce in der Fl. Das noch gel. gebliebene Ce kann durch fortgesetztes Kochen

mit $KBrO_3$ und $CaCO_3$ gewonnen werden. Der durch andere Erden etwas verunreinigte Nd. wird in HNO_3 gel. und zur nächsten Probe gefügt. Den ersten Nd. löst man in HCl und fällt mit Oxalsäure. Oder man setzt zur HCl-Lsg. allmählich konz. H_2SO_4 in geringem Überschuß, dampft teilweise auf dem Wasserbad ein, fügt A. zu, filtriert das $Ce_2(SO_4)_3$,aq. ab, wäscht mit A., macht wasserfrei, stellt eine k. gesättigte Lsg. her und fällt durch Erhitzen. Wurde zu wenig $KBrO_3$ verwendet, so wird die Fl. alkal. und der dunklere Nd. nimmt Di usw. auf. Man löst ihn dann in konz. HNO_3 mit Hilfe von sehr wenig A. und kocht die verd. orangerote Lsg. nicht zu lange (damit sie nicht alkal. wird) mit etwas Marmor. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 760). Der erste Nd. enthält 90% des Ce, der zweite noch 7%, C. JAMES u. W. F. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 915). Man benutzt eine 20%ige Lsg. der Mg-Doppelnitrate [gewonnen nach 6c. unter G., S. 412], hält das Vol. in einer emaillierten Schale unverändert und setzt, wenn sich aus der sd. Lsg. nicht sofort Br entwickelt, einige Tropfen HNO_3 zu. In zu konz. Lsg. bleibt der Nd. kolloid aufgeschwemmt. Neigt sie zum Basischwerden, so reagiert das $KBrO_3$ einige Zeit nicht. Zuweilen wird die Rk. heftig, schäumt die Fl. und kocht über. Die Fl. kann von dem kanariengelben Nd., ohne ihn aufzurühren, abgegossen werden. Dunklere Ndd. setzen sich viel langsamer ab. Man arbeitet, bis weiterer Zusatz von $CaCO_3$ nicht mehr wirkt, wonach gewöhnlich 90% des Ce gefällt sind, kocht, wenn nur noch sehr kleine Mengen zugegen sind, mit Na_2O_2-Lsg., bei Ggw. mehrerer Proz. mit Marmor, vermeidet den Zusatz des zweiten Nd. zu frischer Doppelnitratlsg., weil dadurch der neue Nd. leicht schlecht und dunkler wird, wäscht das basische Cerinitrat in großen Porzellanschalen durch Dekantieren mit sd. etwas HNO_3 enthaltendem W., schließlich auf einem großen Büchner-Filter, löst in HCl, reduziert mit A. und fällt als Sulfat oder Oxalat. Der zweite Ce-Nd. wird durch Wiederholung des Verf. oder auf andere Weise gereinigt. Die Mutterlauge von ihm wird eingedampft, bis beim Abkühlen 2/3 krist. Aus den Kristallen werden La und Pr gewonnen. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 43). Th-Rückstände (Na-Doppelsulfate des La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ce mit kleinen Mengen Eu und Ytteritelementen) geben nach JAMES u. PRATT (beim Kochen mit NaOH, Lösen in HNO_3, Fällen mit sd. Oxalsäure, Lösen in HNO_3, Versetzen in fast neutraler sd. Lsg. mit $KBrO_3$ in Anteilen von je 10 g, Zufügen von Marmor, sobald Entw. von Br beginnt, Kochen, bis nur noch 1% Ce in Lsg. ist und Waschen mit 5%ig. NH_4NO_3-Lsg.) ein basisches Ce^{IV}-Salz, das nach Lösen in HNO_3 in Ggw. von etwas A., Fällen wie vorher und gründlichem Waschen so gut wie rein (in 20 cm-Schicht der Nitratlsg. keine Absorptionslinien), nach dreimaligem Niederschlagen des Oxalats in Ggw. freier HNO_3 und jedesmaligem gründlichen Waschen vollständig rein ist. B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS mit E. WIECHERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, Nr. 421 (1921) 338).

Die Gewinnung von reinem Ce erfordert einige Vorsicht. Die gel. Erden müssen von Ca getrennt werden. Zweckmäßig wird $CaCO_3$ durch Natriumcarbonat ersetzt und das Ce aus ganz schwach saurer Lsg. fraktioniert gefällt. Man trägt 1 kg Th-freie Monaziterden (42.5% CeO_2) in kleinen Anteilen unter Rühren in etwas mehr als die ber. Menge k. konz. HNO_3 ein, entfernt aus der durch $Ce(NO_3)_4$ dunkel braunrot gefärbten Lsg. die überschüssige Säure durch Eindampfen zum Sirup unter Rühren, verd. mit 3 l sd. W., versetzt unter ständigem Kochen und Rühren mit 350 g $KBrO_3$, läßt nach 1/2 stünd. Kochen den hellgelben Nd. sich absetzen, hebert die Lsg. ab, dekantiert mindestens viermal mit 4%ig. $KBrO_3$-Lsg., nutscht ab und wäscht gründlich mit $KBrO_3$ (1. Fraktion). Eine zweite weit kleinere wird aus den sd. sauren Filtraten durch 150 g $KBrO_3$ erhalten, nachdem

sie mit verd. Na_2CO_3 so lange versetzt sind, wie der Nd. gerade noch verschwindet. Reinigen wir vorher. Der Rest des Ce fällt vollständig, wenn man das Filtrat vom zweiten Nd. wie vorher mit Na_2CO_3 neutralisiert, zum Sirup eindampft, mit sd. W. auf das ursprüngliche Vol. verd. und mit 100 bis 150 g $KBrO_3$ versetzt. Man löst die vereinigten Ce-Ndd. in konz. HNO_3, red. die tief gelbrote $Ce(NO_3)_3$-Lsg. mit H_2O_2 (oder Oxalsäure) und engt stark ein. Die vollkommen farblose Lsg. zeigt keine Andeutung eines Absorptionsspektrums und liefert 422 g hellgelbes CeO_2 (ber. 425). [Verarbeitung der vom Ce befreiten Lsgg. durch fraktionierte Fällung aus sd. Lsg. mit NH_3 in Ggw. von $(NH_4)NO_3$ und $Cd(NO_3)_2$ s. Verf. 2b. im Abschnitt c¹, β), S. 472.] W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 210).

12. Das *Cerium (4)-jodat* ist zur quantitativen Trennung des Ce von den übrigen Elementen der Gruppe geeignet. Man erwärmt z. B. eine mit 20 ccm 10%ig. HJO_3 und 15 ccm konz. HNO_3 versetzte Lsg. von 0.3 g $Ce(NO_3)_3$ in 50 ccm W. mit 10 ccm 0.1 n. $KMnO_4$ auf dem Wssb. G. A. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **25**, (1916) I, 37).

13. Oxydation durch *Kobalti*-Verbb. — S. Verf. 8. unter ε) [S. 452].

14. Die *höchsten Oxyde*, wie CeO_3, bieten vielleicht Möglichkeiten zur schnellen und leichten Trennung. C. C. MELOCHE (*The Derivatives of Perceric Oxide, Thesis, Univ. Wisconsin*; *J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2652). [S. a. S. 434.]

ε) **Hydrolyse der Salzlösungen und basische Fällung.** — Allgemeines s. unter α) [S. 429].

1. *Nitrate.* — [S. a. 7. unter δ), S. 442.] — Man gießt die dicke Nitratlsg. in viel angesäuertes W. und verfährt mit Mutterlauge und Waschwasser nach dem Eindampfen ebenso. Das gefällte basische Nitrat ist zl. in reinem Wasser. R. BUNSEN (*Ann.* **105**, (1858) 40 [I]). Die niederfallende Verb. ist das Salz eines kondensierten Cerioxyds (Meta- und Paranitrat). Die durch Verglühen der Oxalate erhaltenen Rohoxyde müssen mit einem großen Überschuß h. konz. HNO_3 behandelt werden [vgl. Verf. 1., S. 432], damit sich alles löst, auch das Cerimetaoxyd, das große Neigung hat, die andern (normalen) Ceritoxyde festzuhalten, wodurch das sehr beständige gemischte Metaoxyd $4(La,Di)_2O_3$, $24CeO_2,33H_2O$ [s. a. dieses] entstehen würde. Kocht man die von überschüssiger HNO_3 befreite Lsg., so kondensiert sich nur CeO_2 als Nitrat, während $La(NO_3)_3$ und $Di(NO_3)_3$ in Lsg. gehen. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 340, 331 [VI]). Der Nd. ist nicht so rein wie der nach (2.). R. BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1875) 375 [II]). Man kann ohne zu großen Verlust an Material sehr weit reinigen (12 Ndd. und Filtrate), wenn man die Lsg. der Rohoxyde in mäßig verd. HNO_3 zum Sirup eindampft, in wenig W. löst, durch Eingießen in viel sd. W. beinahe das gesamte Ce als basisches Nitrat fällt, dieses (auf einem Bunsen'schen Filter) mit HNO_3 enthaltendem sd. W. wäscht, in HNO_3 löst, den Überschuß durch Eindampfen entfernt und die Lsg. des kristallinischen Nitrats wieder in viel sd. W. gießt. Das Ce fraktioniert sich „stärker potenziert" in den Filtraten als in den Ndd. Beide sind vom fünften ab frei von Didym. B. BRAUNER (*Monatsh.* **6**, (1885) 785; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **92**, (1886) 821, 830). [1886 ist das Jahr der Herausgabe des Bandes, 1885 das des Drucks.] Man dampft die tief rote, aus den Oxyden durch verd. HNO_3 erhaltene Lsg. von Cerinitrat, die noch viel La und Di enthält [s. Verf. 1. unter β) (S. 432)], auf dem Wasserbade zum Sirup

ein und trägt langsam und unter Umrühren in viel sd. W. mit 5 % HNO_3 ein, wobei der Nd. erst allmählich entsteht, dekantiert in hohen Zylindern zwei- bis dreimal und filtriert den schleimigen, sich schlecht absetzenden Nd. durch Pukal-Filter. Zu häufiges Auswaschen löst zu viel Ce. Die zum Sirup eingedampften Filtrate werden wiederholt als basische Nitrate gefällt, bis die rote Farbe der Cerisalze den violetten der Didymsalze Platz macht. Mit dem in HNO_3 gel. Nd. wird die ganze Fällung einmal wiederholt. Weitere Reinigung durch Kristallisation von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $1\frac{1}{2}$ H_2O. G. KÖLLE (*Beiträge zur Kenntnis des Cers, Dissert., Zürich* **1898**, 6). Man wiederholt die hydrolytische Zers. der salpetersauren Lsg. durch sd. W. sechsmal, B. BRAUNER u. A. BATĚK (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 112), zehnmal. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 207). Durch das basische Nitrat [in angesäuertem (s. oben) oder in reinem W.?] ist keine vollständige Abscheidung des Ce zu erreichen, auch nicht bei Ggw. von NH_4NO_3, das einem Durchlaufen durch das Filter entgegenwirkt. Der Nd. enthielt in einem Falle recht viel La, Nd und Sm, in einem andern Ce mit etwa 20 % La. BEHRENS. Cerinitrat wird hydrolytisch viel leichter [s. a. bei Verf. 3.] gespalten als das Sulfat. BRAUNER; M. KOSS (*Beiträge zur Abscheid. u. Best. des Cers, Dissert., Berlin* **1904**, 12); R. J. MEYER u. A. AUFRECHT (*Ber.* **37**, (1904) 140). Dampft man die gemischte Nitrat-Lsg. des Ce und La zur Trockne, nimmt mit h. W. und etwas HNO_3 auf und verfährt mit dem Filtrate vom unl. Rückstande mehrmals ebenso, so enthalten die ersten Prodd. am meisten Ce, die letzten viel La und nur Spuren Cer. H. ROBINSON (*Chem. N.* **54**, (1886) 229).

Man glüht vor der Fällung des basischen Nitrats die Ceritoxyde im Gemenge mit MgO, um vollständigere Oxydation zu erzielen. BUNSEN (I); JEGEL (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 200). Das Mg läßt sich später nur sehr schwer durch wiederholtes Fällen unter gehörigem Zusatz von NH_4Cl entfernen. ERK. Man erhält kein besseres Ergebnis als ohne MgO. C. CZUDNOWICZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 17); H. ZSCHIESCHE (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 70); BÜHRIG. Man läßt der Abscheidung des basischen Salzes eine Fällung mit PbO_2 [S. 442] vorhergehen, ZSCHIESCHE; reinigt das basische Nitrat weiter durch Kristallisation als Sulfat. KÖLLE.

Aus der (nach Verf. 1 [S. 432] bei 80° erhaltenen) Lsg. von Cerimetanitrat, $La(NO_3)$ und $Di(NO_3)_3$ kann durch 12 %ige Salpetersäure das Cerimetanitrat allein abgeschieden werden [vgl. bei ihm und unter Di, Ce und La). Aber der Nd. ist sehr voluminös, läßt sich schwer waschen, ist nicht völlig unl. und zers. sich in Berührung mit der 12%ig. HNO_3 nach einiger Zeit. Deshalb wird besser aus der Lsg. das Metasulfat [s. unter 3., S. 451] gefällt. WYROUBOFF u. VERNEUIL (VI, 341). — Man löst die durch mäßiges Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in w. HNO_3, wobei sich ein intermediäres Oxyd [s. unter β), S. 432] bildet, dampft zum Sirup ein, löst in W. zu einer Fl. mit 4 % Oxyd und fügt zu der w. Fl. Ammoniumnitrat, bis sie 5 % davon enthält. WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1232). Oder man kocht den durch Verdampfen der HNO_3-Lsg. gewonnenen dunkelroten Sirup, der $Ce_2O_3,2CeO_2$ enthält, unmittelbar mit der 30- bis 40-fachen Menge 5 % ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg., bis die Fl. über dem blaßgelben Nd. nicht mehr eine Spur gelb, sondern violett gefärbt ist. Tritt der Nd. nicht auf, so wird NH_3 zugetröpfelt, so lange die sich dadurch bildenden violetten Flocken sich beim Schütteln lösen. Der Nd. $(8CeO_2,N_2O_5)$, der sich leicht filtrieren und mit $(NH_4)NO_3$-Lsg. waschen läßt, ist frei von La, Di und Y-Metallen, enthält aber nur etwa 75 % des gesamten Ce, weil Ce^{III} mit in Lsg. bleibt. WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 682). Enthält das Oxydgemenge mehr als 50 % Ce, so ist es nicht völlig l. in HNO_3. Man löst dann die Oxalate in HNO_3, kocht mit H_2O_2 und NH_3 [S. 437], wäscht aus dem Nd., der von braunrot zunächst orange, dann gelb $(Ce_2O_3,2CeO_2)$ wird, das $(NH_4)NO_3$ fort, löst in HNO_3 und verfährt weiter wie oben. Aus dem Nd. von $8CeO_2,N_2O_5$ entfernt man Th durch zwei- oder dreimaliges Behandeln der Nitrate mit etwas NH_3 enthaltender $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., den Rest (1 %) durch mehrmaliges Umkristallisieren des

Sulfats aus schwefelsäurefreier Lsg. bei 50° bis 60°. Zur Entfernung von Fe fällt man das Nitrat oder Chlorid einigemale in w. saurer Lsg. mit Oxalsäure. WYROUBOFF u. VERNEUIL. Das CeO_2 ist so sehr schnell fast rein, R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 384), sehr rein zu erhalten, wenn man durch Übung die geeigneten Bedingungen trifft. Der Nd. läßt sich sehr gut filtrieren und waschen. Koss (*Dissert.*, 14). Ein noch reineres, aber nicht rein weißes CeO_2 wird erhalten, wenn man (nach Mitteilung von WYROUBOFF) den Nd. von der ersten Fällung in wenig HNO_3 löst, reduziert, eindampft, den Rückstand mit viel W. aufnimmt und bei lebhaftem Sd. fraktioniert mit $(NH_4)_2S_2O_8$ fällt. MEYER. Einmalige Fällung des basischen Cerinitrats liefert, auch wenn etwa vorhandenes Fe durch Überführung in Oxalat, Lösen in konz. HCl und Eingießen in h. Oxalsäure-Lsg. entfernt wird, ein unreines lachsfarbenes CeO_2. Reines chamoisfarbenes CeO_2 ist erst durch Überführen des basischen in das normale Cerinitrat und Wiederholung des Verf. zu erzielen. Das dann dargestellte $Ce_2(C_2O_4)_3$ enthielt im Mittel 47.174 % CeO_2 und ergab das At.-Gew. des Ce zu 140.24. Es blieb ungeändert beim Digerieren mit h. W. und längerem Kochen mit Oxalsäure-Lsg. (47.136 % CeO_2, At.-Gew. 140.37); auch beim Kochen dieses Prod. mit HNO_3, Eindampfen des $Ce(NO_3)_3$, Versetzen mit etwas verd. NH_3, Filtrieren und Überführen in Oxalat (46.924 % CeO_2, At.-Gew. 140.42). B. BRAUNER u. A. BATĚK (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 117). Man läßt [wie oben] das durch Fraktionieren mit NH_3 bei Ggw. von H_2O_2 [S. 437] erhaltene rote $Ce(OH)_4$ kochen, wodurch es in hellgelbes Ceriocerihydroxyd übergeht, wäscht unter Dekantieren sorgfältig, löst in w. HNO_3, konz. die rote Lsg. zum Sirup, nimmt mit der zwanzig- bis dreißigfachen Menge W. auf, fügt $(NH_4)NO_3$ hinzu, bis die Fl. 5 bis 6% enthält, kocht und wäscht den Nd., der infolge der Anwesenheit von einigen Proz. $(NH_4)_2SO_4$ in dem Reagens entsteht, sich schnell absetzt und leicht filtrieren läßt, mit h. 10%ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. Man kann den Nd., der frei von andern Ceritelementen ist, in H_2SO_4 lösen, den Überschuß verjagen, das völlig weiß gewordene $Ce_2(SO_4)_3$ in kleinen Anteilen in Eiswasser geben und auf dem Wasserbade langsam kristallisieren. Oder man schwemmt den Nd. in W. auf, leitet SO_2 ein, (löst einen kleinen Rückstand in k. HNO_3) und fällt $Ce_2(CO_3)_3$ durch $(NH_4)_2CO_3$. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 205).

2. *Sulfate.* — Vgl. a. unter 3. — Löst man die geglühten Oxyde in h. H_2SO_4 so kann ein Teil des Ce durch Erwärmen mit W. als fast reines basisches Cerisulfat abgeschieden werden. Fällung des Restes durch NH_3 und H_2O_2. [Abschnitt δ) (S. 437).] H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 88). Man löst die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in HNO_3, verdampft die Lsg. im Wssb. zum Sirup, löst die beim Erkalten amorph gestehende M. in k. W., kocht mit W., das auf 1 l 2 ccm konz. H_2SO_4 enthält, und von dem man auf 250 g Ceritoxyde 3 l anwendet, einige Zeit, wobei das meiste Ce^{IV} als basisches Sulfat niederfällt, wäscht mit H_2SO_4 (2 ccm) enthaltendem W. (1 l), löst durch Eindampfen mit nicht zu viel H_2SO_4 und fällt durch Eingießen der Lsg. in einige l kochenden Wassers abermals. Das nach 2 bis 3 Arbeitsgängen erhaltene Ce^{IV}-Salz ist rein, aber beträgt nur einige Proz. der Ceritoxyde. R. BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1875) 375 [II]). Ähnlich verfuhr schon HERMANN (*J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 185; **82**, (1861) 385; **92**, (1864) 122), zunächst mit dem beim Behandeln der Oxyde mit verd. HNO_3 bleibenden Rückstande [vgl. S. 432]; HOLZMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 322, 345), der die letzten gel. Reste von Ce durch wiederholtes längeres Kochen mit Magnesit abscheidet; RAMMELSBERG (*J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 68; *Pogg.* **108**, (1859) 41, 52); TH. LANGE (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 129); C. H. WING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, (1870) 358). Die Lsg. enthält noch wenig Ce. Man fällt mit Oxalsäure, glüht, digeriert mit stark verd. HNO_3 (1 : 100) und wiederholt mit dem Filtrat das Verf., bis die Oxyde beim Lösen in sehr verd. HNO_3 keine Spur eines Rückstandes hinterlassen. C. ERK (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 100; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 478). Man löst das Oxydgemisch (aus ziemlich viel Di, weniger La enthaltendem Handelsoxalat nach Entfernung der durch H_2S

fällbaren Metalle) in HNO_3, verdampft zum Sirup, gießt in viel sd. verd. H_2SO_4 (20 ccm konz. in 1 l), rührt um, läßt stehen, behandelt die Fl. nach Überführung in Oxalat wie vor, saugt das basische Ce^{IV}-Sulfat ab und wäscht mit verd. H_2SO_4. [Weitere Trennung s. Verf. 7. unter δ), S. 442.] H. ROBINSON (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 150; *Chem. N.* **50**, (1884) 251).

Das basische Sulfat, das die Zus. $4CeO_2,3SO_3,12H_2O$ hat, ist körnig-kristallinisch und kann daher gut ausgewaschen werden. Schon der erste Nd. liefert ziemlich reine Oxyde, die im wesentlichen noch La enthalten und ganz schwach rötlich sind. Bei der Hydrolyse bleibt ein bedeutender Teil unzers., erheblich weniger, wenn das basische Sulfat in HNO_3 statt in H_2SO_4 gel. wird. [S. a. unter (1).] O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 681). Schon der erste Nd. ist sehr rein und enthält nur noch geringe Mengen Ce. Aber beim Lösen in H_2SO_4 entsteht wegen ihres unvermeidlichen Überschusses neutrales Cerisulfat, das beim Eingießen in W. gel. bleibt, wodurch große Verluste entstehen. M. KOSS (*Beiträge z. Abscheid. u. Best. des Cers, Dissert., Berlin* **1904**, 12). Man erhält sehr schnell ein reines CeO_2, aber unter ziemlich großen Verlusten, da bei jeder Wiederholung der Fällung ein nicht unerheblicher Teil gel. bleibt. MEYER (383). Die Trennung durch das basische Sulfat ist so gut wie durch die NH_4-Doppelsalze. [Siehe S. 454.] G. P. DROSSBACH (*J. Gasbel.* **41**, (1898) 352). Sie ist der Oxydation durch PbO_2 [S. 442] vorzuziehen. A. BRAUELL (*Beiträge zur Kenntnis des Cerium, Dissert., Jena* (Bonn) **1875**, 10). La ist nach dem Funkenspektrum im Nd. nicht zu finden. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 202). Für das sicherere Bogenspektrum fehlen Angaben. MEYER (384). Kocht man das normale Sulfat mit W., so muß von diesem genügend zugegen und freie H_2SO_4 abwesend sein. Der Nd. setzt sich schnell ab und ist leicht auszuwaschen. Sulfate aus Ceritoxyden oder aus stark verunreinigtem CeO_2 liefern ein basisches Sulfat, das bis auf einen kleinen Gehalt an La rein ist, reiner als der Nd. durch Hypochlorit [S. 444]. BEHRENS (86). Die Ausbeute ist sehr gering, weil der Nd. (Metasulfat) in verd. H_2SO_4 ll. ist. WYROUBOFF u. VERNEUIL (VI, 338). Bildet man nach dem Vorschlage von WITT u. THEEL [Weiteres über das Verf. auf S. 438] das $Ce(SO_4)_2$, um das im Laboratorium lästige Abrauchen mit konz. H_2SO_4 zu vermeiden, durch Oxydation mit $(NH_4)_2S_2O_8$ in wss. Lsg., so wird viel H_2SO_4 frei, die einerseits die Ausbeute an basischem Salz beeinträchtigt, andererseits die Löslichkeit der anderen Sulfate noch weiter herabsetzt und dadurch den Ce-Nd. stark verunreinigt. Abstumpfen der freien H_2SO_4 durch $CaCO_3$ ändert an dem letzteren Mißstande häufig nichts. HAUSER u. WIRTH (682).

Schwemmt man die basischen Sulfate in W. auf und leitet SO_2 ein, so geht Cerosulfat in Lsg. Nach einmaliger Wiederholung ist die Trennung von Pr und Nd vollkommen. A. BATĚK (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 87). [Im wesentlichen dasselbe Verf. wie das von BRAUNER u. BATĚK, S. 451.] — Man behandelt das zweckmäßig aus swl. Salzen dargestellte $Ce(OH)_4$ mit stark verd. HCl oder H_2SO_4, um die basischen, in den Säuren unl. Salze zu erzeugen, reichert zweckmäßig nur bis zum 70 %ig. basischen Sulfat an, behandelt dieses mit 50 %ig. H_2SO_4, trennt Di, La und die Yttererden ab und führt durch W. in kristallinisches basisches Sulfat über. GES. F. VERWERT. CHEM. PRODD. (*D. R.-P.* 365349, 29. 1. 1919).

3. *Sulfate* und *Nitrate.* — Löst man das basische Sulfat in wenig HNO_3, fällt durch sd. W. und wiederholt dies zweimal, so ist der Nd. und auch das daraus durch Lösen in H_2SO_4 bei Ggw. von SO_2 erhaltene $Ce_2(SO_4)_3$ didymfrei, CH. WOLF (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **46**, (1868) 55; *Z. Chem.* [2] **4**, (1868) 671; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 525), nicht. H. BÜHRIG (*J. prakt. Chemie* [2] **12**, (1875) 217). Ein Überschuß an HNO_3 ist viel weniger schädlich als einer an H_2SO_4 [vgl. unter 2.], weil $Ce(NO_3)_4$ viel leichter hydrolysiert wird als $Ce(SO_4)_2$. Man löst mehrfach in HNO_3. Das Verf. führt schnell zu einem annähernd reinen Prod., ergibt aber geringe Ausbeute, weil beim Lösen der Oxyde in HNO_3 und beim Eindampfen dieser Lsg. beträchtliche Mengen des Cerisalzes reduziert und deshalb später durch W. nicht gefällt werden, und weil bei den wiederholten Fällungen be-

trächtliche Mengen Salz gel. bleiben. Koss. Man reinigt Ceritlsg. durch H_2S, oxydiert, fällt die Oxalate, kocht lange mit viel konz. $K_2C_2O_4$-Lsg., fällt durch Hydrolyse in der Hitze basisches Sulfatnitrat, löst in einem h. Gemenge von H_2SO_4 und HNO_3, hydrolysiert sechsmal durch sd. W., verwandelt den letzten Nd. durch SO_2 und etwas H_2SO_4 in $Ce_2(SO_4)_3$ [vgl. A. Batěk, S. 450], läßt dessen Lsg. bei 40° bis 50° fünfmal fraktioniert krist., vereinigt die Laugen von der dritten und fünften Krist., konz., neutral. mit NH_3, gießt in einen großen Überschuß konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., digeriert damit längere Zeit, kocht den Nd. mit frischer $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., um die letzten Spuren von Gadolinitelementen und Th zu entfernen, wäscht gut, glüht, löst in dest. H_2SO_4, raucht den Überschuß ab, wobei teilweise Reduktion zu $Ce_2(SO_4)_3$ eintritt, löst den größtenteils aus $Ce(SO_4)_2$ bestehenden gelben Rückstand in k. W. und hydrolysiert durch Eingießen in h. Wasser. Brauner u. Batěk.

Man fügt zu den geglühten nicht über 50% CeO_2 enthaltenden Oxyden (aus Cerit oder Monazit) die vierfache Menge konz. HNO_3 in kleinen Anteilen (zur Vermeidung zu starker Erhitzung, bei der, und bei kleiner Menge HNO_3 ein Teil des Ce^{IV} zu Ce^{III} reduziert werden würde), erhitzt zur Beförderung des Lösens nicht über 50° bis 60°, dekantiert die dunkelrote Lsg. nach 24 Stdn. vom Ungel., dampft, zunächst über freier Flamme, dann auf dem Wasserbade, zum sehr dicken Sirup ein, der beim Abkühlen völlig fest wird, löst in W., dessen Menge die zehnfache derjenigen der Oxyde ist, erhitzt die Lsg. über 80°, bis sie blasser geworden ist (und nun das „Cerimetanitrat", aber keine Komplexverbb. mit La und Di enthält), und dann zum Sieden, fügt ein normales Sulfat, am besten $(NH_4)_2SO_4$, zu, kocht einige Minuten, gießt die violett gewordene Fl. von dem sehr hellgelben, schwach grünlich getönten „Metasulfat" ab und wäscht mit h. W., bis im Filtrat NH_3 keinen Nd. mehr erzeugt. (Weniger zur Scheidung des Cers geeignet ist die Fällung des Cerimetanitrats [S. 448] durch HNO_3.) Da der Nd. voluminös und gallertartig ist, läßt sich bei etwas größeren Mengen die Mutterlauge nicht vollständig auswaschen. Diese enthält außer den anderen Erdmetallen noch Ceronitrat, das sich beim Lösen der Rohoxyde in HNO_3 gebildet hat. Es wird durch H_2O_2 und NH_3 [S. 437] oder durch $(NH_4)_2S_2O_8$ und $NaC_2H_3O_2$ [S. 439] gefällt. Die zweite Methode wendet man an, wenn man möglichst schnell eine reine von Ce freie Lsg. der Cerit- und Ytteritmetalle erhalten will. Sind die Rohoxyde bei Ggw. von mehr als 50% Cerocerioxyd unl. in sd. HNO_3, so behandelt man mit w. H_2SO_4, dampft deren Überschuß fort, nimmt mit HNO_3 enthaltendem W. auf, dekantiert vom Unangegriffenen, fügt zur Lsg. überschüssiges NaOH, wäscht möglichst frei von H_2SO_4, löst in HNO_3, dampft zum Sirup ein und verfährt wie oben, wobei natürlich der Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ unterbleiben kann. Löst man das Cerimetasulfat in h. konz. HNO_3, verdampft, löst den Sirup in viel W. und kocht, so fällt es vollkommen rein aus. G. Wyrouboff u. A. Verneuil (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 340). Die Methode wurde tm wesentlichen schon früher von Wyrouboff u. Verneuil (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1331) beschrieben. [S. a. S. 448.] Man erhält gelbliches mit Di verunreinigtes CeO_2. G. P. Drossbach (*Ber.* **33**, (1901) 3507). Der Nd. läßt sich viel schlechter filtrieren und auswaschen als der durch $(NH_4)NO_3$ [s. unter 1., S. 448] und ist bedeutend unreiner [so auch nach R. J. Meyer (384)], wie die rötliche Färbung des Oxyds zeigt. Koss (*Dissert.*, 15).

4. Hydrolyse der *Acetate.* — [S. Verf. 3. unter δ), S. 437.]

5. *Ammoniumcerioxalat* ist leicht zersetzlich. Man löst die Oxyde in w. H_2SO_4, verdünnt mit W., gießt in einen großen Überschuß von wss. $(NH_4)_2C_2O_4$, filtriert schnell vom Nd. ab, der die Oxalate des La, Nd, Pr, Y, und etwas $Ce_2(C_2O_4)_3$ enthält, und läßt das dunkel orangefarbene Filtrat,

das Ce und Th aufweist, stehen, oder reduziert es (z. B. mit Na_2SO_3), wobei Cerooxalat entsteht, das beim Erhitzen reines leicht gelbstichiges CeO_2 liefert. Weniger vorteilhaft ist das *Salicylat*. Behandelt man käufliches (Dymal) mit NaOH, so oxydiert sich von den Hydroxyden $Ce(OH)_3$ an der Luft allmählich und löst sich in NaOH orangefarben unter B. eines Doppelsalicylats, aus dessen Lsg. H_2O_2 rotes Cerperoxyd fällt. N. ORLOW (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 733. Verwendet man zum Lösen des Cerioxalats $NaC_2H_3O_2$, so kann man techn. fast reines CeO_2 erhalten. N. ORLOW (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 562).

6. *Organische Basen* [s. a. S. 102, 425, im Abschnitt J. und beim allgemeinen chem. Verhalten der Verbb.] sind zur Überführung des Ce^{IV} in komplexe Verbb. und dadurch zur Trennung von den andern Ceritelementen geeignet. Man löst das durch starkes Glühen aus dem Oxalat erhaltene Oxydgemisch (10 g) unter Schütteln in gesättigter methylalkoh. HCl (150 ccm), fällt Ce (etwa 87 %) durch Pyridin- oder Chinolinchlorhydrat, saugt ab, krist. gegebenenfalls den Nd. um, zers. mit W., fällt mit Oxalsaure und verglüht zu CeO_2. Zur bequemen Gewinnung von reinem Ce in kleinem Maßstabe geeignet. J. KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 311). Aus wss.-alkoh. Lsgg. fällt bei 45° bis 60° durch Monomethyl-, Monoäthyl- und Diäthylanilin, Tetrahydrochinolin, o- und p-Xylidin sowie m-Toluidin fast nur Ce. Monomethylanilin schlägt selbst bei langem Stehen kein Nd nieder; Diäthylanilin kein La, aber etwas Pr; Tetrahydrochinolin etwas La. Mit den andern oben erwähnten Basen sind die Fällungen des Ce noch unvollständiger. B. L. HARTWELL (*Precipitation of Ce, La, Nd, Pr, Th and Zr by Certain Organic Bases, Thesis, Univ. Penn., Easton, Pa.*, **1903**, 13; *J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1128). o-Toluidin fällt aus den gemischten verd. Lsgg. der Nitrate des Ce und des Pr nur Ce. Das CeO_2 erscheint dunkler als gewöhnlich, vielleicht durch eine Spur Pr_2O_3. A. MAC M. JEFFERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 559).

7. Trägt man die Rohoxyde mit überschüssiger *Chromsäure* in kleinen Anteilen unter ständigem Rühren in wenig W. ein und erwärmt, so kann man bei geringem Gehalt an Ce (z. B. nach der Abscheidung als $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [S. 454]) beim Konz. der Fl. alles lösen. Wenig W. fällt aus der Lsg. fast sämtliches Ce als basisches Chromat. C. R. BÖHM (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1297). [S. a. Verf. 31. auf S. 425.] Elektrolysiert man die schwach saure Lsg. von $Ce_2(CO_3)_3$ in wss. CrO_3 bei 2.5 bis 3 Volt mit einer großen Anode, so setzt sich auf dieser die Verb. $CeO_2,2CrO_3,2H_2O$, in sd. Lsg. $Ce(OH)_4$ ab, während Di und La in Lsg. bleiben. G. BRICOUT (*Compt. rend.* **118**, (1894) 145).

8. Zur basischen Fällung eignen sich besonders *Metallsalzammoniakate*, weil sie [vgl. S. 398 und S. 472 unter c[1], β)] NH_3 ziemlich fest gebunden enthalten und daher eine langsame und auswählende Abgabe gewährleisten. Namentlich sind [vgl. allgemeine chem. Eigenschaften, Abschnitt M.] Kobaltiake brauchbar, vor allem $[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$, aber auch $[Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2$, die außerdem Ce^{III} zu Ce^{IV} oxydieren. Sie fällen hellgelbes pulvriges, sehr gut filtrierbares $Ce(OH_4)$, während in Lsg., solange sie noch sauer reagiert, die andern Erden bleiben. Man versetzt die 80° bis 86° w. Lsg. von 480 g techn. Cernitrat (das außer 18 % CeO_2 noch 21 % andere Erdoxyde enthält) in 7 l 3 %ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. in einer großen Porzellanschale unter dauerndem mech. Rühren mit 200 g $[Co(NO_3)(NH_3)_5](NO_3)_2$, dann noch allmählich mit 65 g $[Co(NO_3)_3(NH_3)_3]$ (letzteres im Überschuß wird noch geeigneter sein), filtriert zweimal und nach 16 Stdn. zum drittenmal, wäscht die gewöhnlich durch etwas Co bräunlichen Ndd. mit 5 %ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg., löst (zur Entfernung des Co) in einem

w. Gemisch von verd. HNO_3 und etwas H_2O_2, dampft ein, nimmt mit W. auf, fällt sd. mit Oxalsäure und verascht. Ausbeute 88 g (ber. 86.2), und zwar 9 g von bunten Erden freies aus dem ersten hellgelben Nd., 44.5 g bräunlichgelbes mit etwas Di aus dem zweiten hellgelben Nd., 34.5 g lichtbraunes mit mehr Di aus dem dritten graugrünen Nd. Aus dem Filtrat gewinnt man die andern Erden nach möglichst vollständiger Entfernung des Co. Man kocht die braunrote Lsg. mit einigen ccm konz. HNO_3, versetzt die wieder klar gewordene mit NH_3 in großem Überschuß und etwas H_2O_2, gießt nach 1 Stde. die Lsg. ab, wäscht unter Dekantieren mit verd. NH_3, bis sich Co nicht mehr nennenswert löst, digeriert mit etwas $(NH_4)_2S$, wäscht, löst in 5%ig. HCl, filtriert, fällt aus schwach saurer Lsg. mit Oxalsäure und verascht. Ausbeute 102.5 g (ber. 102.4). W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 160, 165, 164). Gut zur Analyse geeignet. Für die Gewinnung größerer Mengen von reinem Ce_2O_3 ergeben sich die Schwierigkeiten der Beschaffung von genügend viel Co-Verb. und der umständlichen Befreiung der Ce-freien Ndd. vom Co. Vorzuziehen ist Kochen mit $KBrO_3$ [S. 446]. W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 209).

ζ) **Fraktionierte Kristallisation.** — 1. Man benutzt die Schwerlöslichkeit des *Ammoniumcerinitrats* in HNO_3. [Weitere als die folgenden Einzelheiten über das Verf. im Abschnitt ϑ).] Den bei Einw. von HNO_3 auf die Oxyde erhaltenen Rückstand von basischem Cerinat [s. Verf. 2. unter β), S. 433] behandelt man unter Umrühren mit W., fällt das Filtrat mit mäßig verd. HNO_3, läßt absetzen, gießt die Lsg. ab, löst abermals in W., fällt aufs Neue mit $(NH_4)NO_3$ oder HNO_3 und wäscht entweder mit angesäuertem W. aus, oder löst in konz. HNO_3, verd. später, wobei keine reichliche Trübung auftreten darf, filtriert, versetzt die rote Lsg. mit HNO_3 und $(NH_4)NO_3$ und dampft ein, bis sich purpurrote Kriställchen von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ auszuscheiden beginnen, die nach dem Erkalten aus HNO_3 enthaltendem W. umkrist. werden können. Die cerhaltigen Mutterlaugen, die höchstens den sechsten Teil der in Arbeit genommenen Oxyde des Cerits aufweisen, werden in gleicher Weise behandelt. Da die Oxalate nun viel feiner als im Anfange ausfallen, verläuft die Rk. viel schneller und vollständiger. C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, (1884) 512; *Ber. Wien. Akad.* [II] **90**, (1884) 337). Man setzt zu der klaren Lsg. der Oxyde oder Hydroxyde in [ausgekochter, MEYER u. MARCKWALD (s. unten)] HNO_3, aus der Verunreinigungen (wie Pb, Cu) durch zwölfstündiges Stehen abgeschieden sind, $(NH_4)NO_3$ in $^3/_4$ der Menge der Oxyde und scheidet SiO_2 durch Eindampfen und Aufnehmen mit verd. HNO_3 ab, oder man löst 100 T. des Rückstandes vom Debray'schen Verf. [s. unter γ) (S. 435)] nach dem Trocknen bei 100° in 265 T. HNO_3, D. 1.4, läßt $Pb(NO_3)_2$ auskrist., fügt 113 T. W. und 39 T. $(NH_4)NO_3$ als beinahe sd. gesättigte Lsg. zu, verdampft bis zum Anfange von Kristallbildung auf der fast schwarzen Fl., läßt langsam erkalten, saugt $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ab, trocknet über CaO bzw. H_2SO_4 und NaOH, löst 100 T. auf dem Wssb. in möglichst wenig 40%ig. HNO_3 (etwa 165 T. einer Mischung aus 99 T. HNO_3, D. 1.4, und 66 T. W.) [über 50% mehr von dieser verd. HNO_3 sind nötig, MEYER u. MARCKWALD (s. unten)], dampft bis zum Erscheinen kleiner Kristalle ein und krist. so drei- bis viermal um. P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 379). Die Nitrat-Lsg., aus der die größte Menge Ce als basisches Cerinitrat [s. unter β) (S. 433)] abgeschieden ist, versetzt man mit $^1/_4$ T. (auf die Rohoxyde bezogen) $(NH_4)NO_3$, kocht ein [bis die aus käuflichem Cernitrat erhaltene dunkelrote Lsg. hellgelb wird, P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 70)], wobei sich sehr bald Kristalle bilden, und läßt erkalten. Bei zu weitem Eindampfen mengen sich weiße Kristalle des La-Doppelsalzes bei. In der Lauge noch vorhandenes Ce wird durch ZnO und $KMnO_4$ [s. Verf. 6. unter δ) (S. 441)] entfernt. W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1719).

Man löst unreines basisches Cerisulfat (durch $(NH_4)_2S_2O_8$ nach Witt u. Theel [Verf. 5. unter δ) (S. 438) erhalten)] [das, wenn man Eingehen von Ce $(SO_4)_2$ in die Lsg. sicher vermeiden will, durch Kochen mit Alkali in Hydroxyd überzuführen ist, R. J. Meyer u. M. Koss (*Ber.* **35**, (1902) 672)] nach dem Trocknen bei 120° und Pulvern in der zehnfachen Menge ausgekochter (sonst tritt teilweise Reduktion des Ce^{IV} ein) w. HNO_3, D. 1.4, fügt die Lsg. der $1^1/_2$ fachen Menge $(NH_4)NO_3$ in wenig W. zu, läßt krist. und krist. aus HNO_3, D. 1.4 (von verdünnterer ist viel [s. oben] nötig) um, wobei man auf den Wssb. eindampft, bis schon in der Hitze ziemlich viel Kristalle erscheinen. R. J. Meyer u. E. Marckwaldt (*Ber.* **33**, (1900) 3009). Damit sich das gesamte CeO_2 löst, müssen unter Umständen La_2O_3 und Di_2O_3 zugesetzt werden. Bei über 45 % Ce bleibt ein Teil ungel. Man übergießt das verglühte medizinische Ceroxalat mit der doppelten Menge konz. HNO_3, erhitzt, bis eine dunkel rotgelbe Lsg. entstanden ist, läßt stehen, gießt von einem kleinen Bodensatz ab, fügt $(NH_4)NO_3$ (soviel wie Oxyde vorhanden waren) in Lsg. zu, dampft zur Krist. ein, läßt 24 Stdn. stehen, saugt ab, wäscht mit viel HNO_3 enthaltendem W. und krist. zehnmal um. Enthält die Lsg., die mit $(NH_4)NO_3$ versetzt wird, einen zu großen Überschuß an HNO_3, so fällt das $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in feiner Verteilung und ist weniger rein. C. R. Böhm (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 374).

Wenn man die dunkel rotbraunen Laugen, die beim Ausgehen von Monazitsand beim Umkrist. von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ annähernd frei von Th und Ytteritmetallen zurückbleiben, eindampft, mit viel konz. HNO_3 (je mehr angewendet wird, desto besser gelingt die Reinigung von den andern Ceritmetallen) versetzt, krist. läßt, die Lsg. in möglichst wenig h. W. wieder mit HNO_3 versetzt und so lange erhitzt, bis auf der Oberfläche Kristalle erscheinen, erkalten läßt, dieses fünf- bis sechsmal wiederholt und mit k. W. wäscht, so erhält man ein $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, das nach der Reduktion mit A. in konz. Lsg. in 15 cm langer Schicht keine Spur eines Absorptionsspektrums zeigt. H. Holm (*Beiträge z. Kenntnis des Cers, Dissert., München* **1902**, 8). Löst man aus Cerit abgeschiedene Oxyde der Ceritmetalle auf dem Wssb. in HNO_3, D. 1.2, zur größeren Hälfte, versetzt die eingeengte rotgelbe sd. Lsg. mit $(NH_4)NO_3$, läßt erkalten, saugt die feuerroten Kristalle scharf ab, preßt stark zwischen Fließpapier und krist. zweimal aus w. HNO_3 um, so ist nach der ersten Krist. Nd zum größten Teil, nach der dritten bis auf eine Spur entfernt, während in den zweiten und dritten Proben kein Unterschied im Verhältnis Ce : La auftritt, sodaß letzteres jedenfalls erst durch eine lange Reihe von Kristt. bis auf Spuren zu beseitigen ist. H. Behrens (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 80).

Das Cerisalz nach Schottländer ist lanthanhaltig. H. Du Bois u. O. Liebknecht (*Ber.* **32**, (1899) 3345); R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1902) 31). Die letzten Spuren La, Pr und Nd, die noch vorhanden sind, wenn die konz. red. Lsg. in 10 cm dicker Schicht keine Spur eines Absorptionsspektrums gibt, lassen sich nur durch $KMnO_4$ bei Ggw. von Na_2CO_3 [S. 440] beseitigen. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 380). Das Verf. mit Cl, noch mehr das mit Na_2O_2 [S. 444 u. 438] ist vorzuziehen. Mengel. Bei zu großen Mengen Ce ist das Oxydgemenge nur teilweise l. in HNO_3, Schottländer; bei mehr als 45 % unl. Mengel. Man raucht dann mit H_2SO_4 ab, löst die Sulfate, drückt durch Zusatz von La- oder Di-Salz den Gehalt an Ce herab und bearbeitet von neuem. Mengel. Man verreibt mit der $1^1/_2$ fachen Menge konz. H_2SO_4, erhitzt unter Rühren gelinde bis zur durchgängigen Gelbfärbung, löst die k. M. in möglichst wenig k. W., gießt die klare gelbe Lsg. ab, trägt in überschüssiges w. wss. NaOH ein, kocht, wäscht durch Dekantieren mit sd., dann k. W. frei von H_2SO_4, filtriert und trocknet bei 100°. Schottländer. Man kocht die Oxalate mit KOH und H_2O_2, saugt ab, wäscht und trocknet längere Zeit bei 120°. Geschieht letzteres nicht, so wird Ce^{IV} reduziert. Meyer u. Marckwald.

2. Die *Ammoniumcerium(3)-nitrate* sind geeignet, weil die Verbb., besonders $(NH_4)_3Ce_2(NO_3)_9,10H_2O$, sehr leicht unter Zurücklassung von Di in der Mutterlauge krist. Bei einem Ausgangsgut mit etwa 95 % Ce können nach vorheriger Anwendung des Chlorkalk-Verf. [S. 444] La und Ytteritelemente durch dreimaliges Umkrist. beseitigt werden. G. P. Drossbach (*J. Gasbel.* **41**, (1898) 352; *Ber.* **33**, (1900) 3506). Die Reindarst. des Ce erscheint (Prüfung durch das Succinat-Verf.) so möglich, wenn sie auch umständlich ist. H. Behrens (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 82). — 3. *Rubidiumcerium(4)-*

nitrat, das schwerer l. ist als das NH_4-Salz, wird aus verd. HNO_3 krist. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 380). — 4. *Magnesiumdoppelnitrate:* [S. a. Abschnitt G., S. 411, H., S. 460, und J.] Fällt man die Edelerdmetalle enthaltende Lsg. mit Na_2CO_3 und $MgSO_4$, glüht und löst in konz. HNO_3, so krist. rote Rhomboeder des Mg-Doppelsalzes. (Die verd. Mutterlauge liefert beim Kochen reines basisches Cerinitrat, die davon beim Kochen und Verdünnen neue Mengen [vgl. S. 448].) JEGEL (*Ann.* **105**, (1858) 42). Man oxydiert die Lsg. von $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ elektrol. zwischen Pt-Elektroden (Kathoden in zwei großen Thonzellen mit verd. HNO_3) mit $D_{A, qdm} = 2$ bis 3 Amp., säuert stark mit ausgekochter HNO_3 an und scheidet den größten Teil des Ce als Magnesiumcerium(4)-nitrat ab. Der Rest wird später durch $KMnO_4$ und Na_2CO_3 entfernt. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 9). — 5. *Sulfanilate:* Über ihre Verwendung s. Verf. 28. unter G., S. 424. — 6. *Nitrobenzolsulfonate:* Über das Verf. s. HOLMBERG [S. 423 und 469].

η) **Andere Verfahren.** — 1. Von *Carbonaten* kann Magnesitpulver dazu dienen, geringe Mengen Ce, die nach Abscheidung des größten Teils als basisches Nitrat oder Sulfat zurückgeblieben sind, aus den Lsgg. durch wiederholtes Kochen zu entfernen. HOLZMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 345); BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1875) 377). — 2. *Organische Salze*, z. B. Formiate [vgl. S. 420], können zur letzten Reinigung dienen. Man löst die gemischten Oxalate in konz. HCl, fällt aus der Chlorid-Lsg. Ce durch Kochen mit Hypochlorit und Acetat [S. 444] verarbeitet den Nd. auf basisches Cerisulfat [S. 449], fällt aus dem Filtrate Formiate, glüht und löst die Oxyde in Essigsäure, wobei ein wenig CeO_2 zurückbleibt. [Weiterverarbeitung der Lsg. durch fraktionierte Fällung mit NaOH s. S. 473.] H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 89). Valeriansäure fällt Cerivalerianat, nicht Di^{IV}. Man oxydiert im Hydroxydgemenge das Ce, löst in HNO_3, entfernt deren Überschuß durch mäßiges Erwärmen, mischt mit wenig W. und tropft gesättigte Valeriansäure zu, solange noch ein Nd. entsteht. L. L. BUONAPARTE (*Compt. rend.* **16**, (1843) 1003).

ϑ) **Vereinigte Verfahren und weitere Reinigung der Cerabscheidung.** — [Sicherer als die Anwendung eines Verf. führt die Vereinigung mehrerer zu einer völlig reinen Ce-Verb. Eine Anzahl derartiger Verff. ist schon im vorhergehenden besprochen worden.]

1. Die aus den am wenigsten l. Äthylsulfaten [Verf. 26. im Abschnitt G., S. 423] erhaltenen Cerit-Verbb. führt man in Oxyde über, löst in HNO_3, fällt den größten Teil Ce in der sd. Lsg. durch $(NH_4)NO_3$ [Verf. 1. unter ε), S. 449] und entfernt den Rest durch teilweise Fällung mit NH_3 in Ggw. von H_2O_2 [Verf. 3. unter δ), S. 437]. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 272). [Die beiden letzten Verff. nach WYROUBOFF u. VERNEUIL.] — 2. Man kocht $Ce(OH)_4$ [Verf. 8. unter δ), S. 443)] zur Befreiung von Fe usw. mit verd. HCl (1 : 10 Vol.; (1½ l beim Ausgange von 50 g Monazitoxalaten), bis sich der größte Teil gel. hat, fügt H_2O_2 bis zum völligen Lösen zu, kocht die $CeCl_3$-Lsg. mit konz. HCl (500 ccm), gießt kalt gesättigte Oxalsäure-Lsg. (1000 ccm) ein, läßt erkalten, wäscht das dabei sich zuerst abscheidende $Ce_2(C_2O_4)_3$ mit h. W. und trocknet zwischen Fließpapier an der Luft. Die Mutterlauge gibt beim Kristallisieren mit 1000 ccm Oxalsäure-Lsg. noch etwa dieselbe Ausbeute. Beide Kristallisationen können frei von La und Y erhalten werden. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 520). — 3. Auf die Fällung als basisches Sulfat folgt eine Behandlung mit KOH und Cl, B. BRAUNER (*Ber.* **15**, (1882) 110; *Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 227); fraktioniertes Krist. von $Ce_2(SO_4)_3$ bei 40° bis 50° [vgl. S. 457]. BRAUNER u. BATĚK. — 4. Die konz. Ceritnitratlsg. wird in sd. W. gegossen, um einen Teil des Ce als basisches Cerinitrat abzuscheiden. Der andere wird aus der Lsg. durch Fällen mit Oxalsäure und Schm. der Nitrate

[s. unter γ), S. 435], ein kleiner Rest nach fraktionierter Fällung von Di durch NH_3 aus diesem nach Lösen in HNO_3 durch Oxd. mit H_2O_2 und Fällen mit NH_3 erhalten. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 278).

5. Das Umkrist. des $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ nach SCHOTTLÄNDER [Verf. 1. unter ζ), S. 453] scheint allen anderen Verff. zur Darst. von reinem Ce vorzuziehen zu sein. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 410). Basisches Ceriacetat, das mit geringen Mengen Di und La, vielleicht auch mit etwas Sm, Gd und Ytteritmetallen verunreinigt, und das aus dem von Th technisch befreiten Oxalatgemisch des Monazitsandes oder aus Cerit durch Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate, Behandlung ihrer neutralen Lsg. mit H_2S, Entfernung des Th durch 10%ig. H_2O_2 bei 60° bis 70° und Fällen des Ce mit $Mg(C_2H_3O_2)_2$ und dest. H_2O_2 [S. 437] erhalten ist, wird in Ammonium- oder Rubidiumcerinitrat übergeführt und dieses aus verd. HNO_3 so oft (sieben- bis zehnmal, obwohl drei- bis viermal genügen) umkrist., bis CeO_2 keine Spur eines rötlichen Tons mehr zeigt. Das $(NH_4)NO_3$-Doppelsalz, das noch Spuren Praseodym enthält, verwandelt man in Oxalat, verglüht dieses in großen Porzellantiegeln auf dem Gebläse zu CeO_2, erhitzt mit konz. H_2SO_4, raucht einen Überschuß ab, glüht $Ce(SO_4)_2$ mäßig zur Überführung in $Ce_2(SO_4)_3$, trägt in W. von 1° bis 2° ein, filtriert und krist. auf dem Wasserbade bei 60° bis 70° fraktioniert $Ce_2(SO_4)_3,8H_2O$ aus. Die drei Hauptfraktionen liefern fast weißes CeO_2 mit schwach gelblichem Stich, die letzte Mutterlauge durch Fällen mit A. ein etwas rötliches. Das praktisch reine Präparat enthält noch Lanthan in sehr kleiner Menge. Zu ihrer Entfernung versetzt man die neutrale wss. Lsg. mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. (1 Mol. $KMnO_4$: 6 Mol. Na_2CO_3) bis zur bleibenden Rotfärbung, säuert schwach mit HNO_3 an, filtriert schnell ab, zers. mit HCl und Oxalsäure, glüht das $Ce_2(C_2O_4)_3$ und entfernt die hell bräunliche Färbung durch wiederholte Behandlung mit SO_2 und konz. HCl. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 379).

6. Man reinigt zunächst durch Hydrolyse der normalen Ceritnitrate durch h. W. [Verf. 1. unter ε), S. 447, nach BUNSEN-BRAUNER], die zehnmal wiederholt wird, führt in $Ce_2(SO_4)_3$ über, löst in 6 T. Eiswasser, krist. fünfmal durch Erwärmen auf 40° $Ce_2(SO_4)_3,8H_2O$ und erhitzt durch den Bunsenbrenner sehr allmählich, dann über dem Gebläse bis zur Gelb- und Weißglut. Gef. At.-Gew. des Ce = 140.26 u. 140.25. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 207, 214). Man läßt käufliches $Ce(OH)_4$ über Nacht mit verd. HNO_3 stehen, die etwas Ca und Fe sowie die größte Menge des Di (sehr wenig), und Y (2%) auszieht, übergießt den Rückstand mit konz. HNO_3, dampft die tief rote Lsg. bis zu nicht völliger Sirupdicke ein, gießt in sehr viel sd. W., wäscht die gelbe schleimige M. gut auf dem Filter, löst in konz. HNO_3 und läßt mit 2 Mol. $(NH_4)NO_3$ krist. [Verf. 2. unter ζ), S. 454.] Kühlen mit Eis ist zweckmäßig. Wird bis zum dicken Sirup eingedampft, so gibt W. kolloide Lsgg., die leicht in Ce^{III}-Salz übergehen. Auch sonst werden etwa 10% des Ce^{IV} red. In reinem W. ist basisches Cerinitrat leichter l. als in angesäuertem. H. WOLFF (*Beiträge zur Kenntnis der Cerverbb., Dissert., Bonn* **1903**, 6). Man führt das durch Hydrolyse mit h. W. erhaltene basische Cerinitrat nach gutem Waschen durch HNO_3 in $Ce(NO_3)_4$ über, stellt dessen $(NH_4)NO_3$-Doppelsalz dar [Verf. 1. unter ζ), S. 453, nach AUER VON WELSBACH], krist. sechsmal um, löst die letzten reinsten Kristalle in der kleinsten Menge W., gießt die Lsg. in eine sd. konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., um jede Spur eines negativen Erdelements (z. B. Th) zu entfernen, neutralisiert vorsichtig mit NH_3, digeriert weiter, verhütet durch Zusatz von h. W. das Kristallisieren von $(NH_4)_2C_2O_4$ beim Erkalten, filtriert, wäscht, glüht, löst das CeO_2 in H_2SO_4

in einer Platinschale, dampft ab, erhitzt das $Ce(SO_4)_2$ so lange, bis es fast völlig in $Ce_2(SO_4)_3$ verwandelt ist, vervollständigt die Reduktion durch SO_2 und krist. die Lsg. in Eiswasser bei 40° fraktioniert. Gef. in der ersten Kristallisation At.-Gew. des Ce in der Leere bei 440° 140.21, in der dritten durch Erhitzen der Lsg. auf 95° erhaltenen 140.05 (47.039% CeO_2). B. BRAUNER u. A. BATĚK (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 120). Man reinigt basisches Cerinitratsulfat [S. 451] durch mehrfach wiederholte Hydrolyse, fällt durch KOH, behandelt in Ggw. von überschüssigem KOH mit Cl, wäscht gut, wandelt durch verd. H_2SO_4 in $Ce(SO_4)_2$ um, befreit es durch Absaugen von Mutterlauge, reduziert mit wss. SO_2, dampft ab, scheidet das vom Angriff der Glasgefäße durch KOH stammende SiO_2 durch längeres Erhitzen auf etwas über 100° ab, nimmt mit W. auf, filtriert, verwandelt das Cerosulfat in das normale Salz, krist. das in Eiswasser gel. Anhydrid bei 40° und nimmt die beiden ersten Fraktionen. Im Mittel aus 5 Verss. gef. At.-Gew. 140.248. Farbe des aus dem $Ce_2(SO_4)_3$ bei etwa 1000° erhaltenen CeO_2, wie die der vorigen, hell chamois. BRAUNER (227).

c) Trennung von Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium.

Am allgemeinsten anwendbar für die Trennung von La, Pr, Nd und Sm ist die fraktionierte Krist. der NH_4-, Na- oder namentlich der Mg-Doppelnitrate, bei der Ce zweckmäßig nicht vollkommen entfernt und eine vorherige Abscheidung der Ytteritelemente nur notwendig ist, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Zur weiteren Reinigung des La ist die auch sonst anwendbare auswählende basische Fällung der Lsgg. oder schmelzfl. Zers. der Nitrate geeignet, Erstere ist gleichfalls sehr wirksam für die Spaltung des Di in Pr und Nd [nach G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2827) nicht] sowie unter geeigneten Zusätzen für die Trennung des La von der Gesamtheit der gefärbten Erden.

c¹) Die Verfahren im allgemeinen.

α) **Löslichkeit und Kristallisation.** — Behandelt man das Oxyd, Peroxyd, Sulfid oder Oxysulfid oft mit ungenügenden Mengen verd. Säuren, so sind die zu Anfang und zu Ende erhaltenen Lsgg. nicht verschieden. J. C. G. DE MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 176; *J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 403). — Durch Umkrist. der NH_4-Doppelnitrate werden La und Pr von Nd frei. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 410). Bei der Trennung im großen erhält man für die löslichsten Anteile die besten Kristt. durch die Mg-Doppelnitrate [S. 462], während für die Trennung von La und Pr die NH_4-Doppelnitrate, für die von Pr und Nd die Mn-Salze vorzuziehen sind. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 986).

1. *Nitrate.* — Über die Löslichkeit der Oxyde in HNO_3 s. unter b, β) [432]. Verd. k. HNO_3 (1 : 50 bis 100) löst aus einem durch Glühen der Nitrate erhaltenen Gemenge von La_2O_3 und Di_2O_3 in einigen Minuten im wesentlichen nur Lanthan. MOSANDER. — Aus konz. HNO_3 krist. die Nitrate des La, Ce, Pr, Nd nicht oder nur mit Schwierigkeit, BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 397); die des Pr und Nd ausgezeichnet selbst aus sehr schwach saurer Lsg., wenn die Lsgg. nicht zu weit eingedampft wurden. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 202). Das La scheint stets von Pr und Sm begleitet zu werden. (Prüfung durch das Succinat-Verf.) H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 81). — Verdampft man die Lsg. der Oxyde in HNO_3 zur Trockne und behandelt wiederholt mit k. HNO_3 von D. 1.12, so wird das La nicht didymfrei. BRAUELL (*Dissert.*, 18).

2. Durch Umkrist. der *Ammoniumdoppelnitrate* läßt sich La vom Di, das in den Mutterlaugen bleibt, trennen. D. MENDELEJEFF (*Ann.* **168**, (1873) 59). Die Löslichkeit von $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ in neutraler Lsg. wird größer vom La zum Ce^{III}, Pr, Nd, Sm und den Ytteritmetallen. VON SCHÉELE (411). Sie steigt in HNO_3 in der Reihenfolge La, Pr, Nd, Sm, Tb. In stark sal-

petersaurer Lsg. läßt sich nicht nur La dem Di in wenigen Arbeitsgängen vollständig entziehen und rein erhalten, sondern auch bei mehrhundertfacher Wiederholung Di zerlegen. Man versetzt die Lsg. des bei Verarbeitung von Cerit erhaltenen Gemenges der Nitrate, die noch etwas Ce^{III} enthalten kann, mit $(NH_4)NO_3$, säuert mit etwa 10% HNO_3 an, dampft ein, bis sich auf der Oberfläche beim Anblasen Kriställchen ausscheiden, gibt noch etwas W. zu, läßt 24 Stdn. stehen, wäscht die Kristalle [die wahrscheinlich weniger als 4 Mol. H_2O enthalten, C. R. Böhm (*Die Darst. der seltenen Erden* **1905**, I, 425)] mit konz. HNO_3, vereinigt die Waschfl. mit der Mutterlauge, dampft wieder ein usf. und wiederholt dies 6- bis 8 mal. Zweckmäßig werden in die fast k. Lsgg. Kristalle einer frühern oder spätern fast gleichwertigen Fraktion geworfen, um einer Übersättigung vorzubeugen. Die ersten Fraktionen dieser Reihe (I.) enthalten fast sämtliches La, die letzten fast sämtliches Di. Man krist. nun von der Mitte der Reihe I. aus nach beiden Seiten fraktioniert und vereinigt die Prodd. gleichen Gehalts (Zwischenreihe). Dann krist. man die vereinigten ersten Fraktionen, aus der Mutterlauge die zweiten usf. Von den Endlaugen der Reihen werden mehrere vereinigt und zur B. einer neuen Fraktion eingedampft. Sind die ersten Anteile nach wenigen Reihen wasserhell (Lanthan) geworden, so entfernt man sie nach und nach aus dem Trennungsgange. Die mittleren Fraktionen werden nach der La-Seite allmählich immer stärker grünlich (Praseodym). Sie werden nach der 15. Reihe zurückgestellt und mit späteren Fraktionen ähnlicher Zus. vereinigt. Die Endfraktionen, die zunächst durch Nd immer ausgesprochener violettrot werden, blassen später wieder ab und krist. schließlich (nachdem etwa $^{19}/_{20}$ der Erdmetalle gewonnen sind) infolge der Anreicherung von Sm, Tb und Y in den Mutterlaugen schlecht. Man entfernt nun die Ytteritmetalle durch dreimalige Anwendung des Oxydverf. [S. 433], wonach das Prod. auch die Absorptionsstreifen des Sm nur noch schwach zeigt, und fraktioniert die *Natriumdoppel-* oder *Ammoniumnatriumtripelnitrate*, weil diese zum Unterschiede von den letzten NH_4-Salzen gut und leicht krist. und sich mit HNO_3 waschen lassen. Oder man stellt durch Zugabe von $^1/_3$ reinem La-Salz das Krist.-Vermögen wieder her und verfährt wie zuerst. So wird ein mit wenig Pr verunreinigtes Neodym erhalten. Fraktioniert man dieses nach Zugabe von La weiter, so geht das Pr mit dem La in die schwerer l. Anteile. C. Auer von Welsbach (*Monatsh.* **6**, (1885) 477; *Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, (1885) 318). [1886 ist erst der gesamte Band erschienen.] Das Na-Doppelnitrat scheint zur Fraktionierung ungeeignet zu sein, weil die winzig feinen Nadeln sich nur schwierig von der Mutterlauge befreien lassen. von Schéele (413). Das NH_4 kann durch Na [s. oben], K, Li, Mg ersetzt werden. Die drei letzteren sind für Spaltung des Di ungeeignet. Auer von Welsbach.

Mit dem La scheidet sich immer Pr ab. Das Verf. ist dem Schm. der Nitrate vorzuziehen. Aber die Entfernung der letzten Spuren Pr ist sehr schwierig. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 226). Das (etwas abgeänderte) Verf. ist das beste zur Darst. von La, trennt gleichzeitig Pr und Nd und liefert nach 110 Fraktionen La, Pr und Nd im Zustande beträchtlicher Reinheit. M. Esposito (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 64). Bestes Verf. zur Trennung des La vom Pr. H. Erdmann u. F. Wirth (*Ann.* **361**, (1908) 193). Aus Monazit erhält man nach Aufschließen mit H_2SO_4, Fällen mit Oxalsäure, Trocknen bei 100°, Lösen in konz. HNO_3, starkem Konz., Abtreiben und Versetzen mit konz. $(NH_4)NO_3$ nach etwa 8 Kristt. von Di freies La, dem sich nach einiger Zeit stark Ce beimengt. Krist. man etwa 2000 mal in neutraler Lsg. um, so häuft sich Pr immer mehr zwischen La und Nd an. Schéele (II, 315). [S. auch weiter unten.] Im Anfang ist das Verf. mit Br-W. [S. 445] vorzuziehen. P. G. Browning (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1680).

Man kann auch aus neutraler Lsg. krist. C. von Schéele (*Ber.* **32**, (1899) 410). Die Arbeitsweise [S. 477] ist für den Großbetrieb bequemer, erfordert aber mehr Fraktionen. C. Auer von Welsbach (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **112**, (1903) 1087). — Die Ytteritmetalle brauchen vorher nicht entfernt zu werden. Das Verf. liefert reines La [s. unter c², α),] das Pr frei von Nd, aber kaum oder wenigstens erst nach ungeheurer Arbeit frei von La [s. unter c², β)], das Nd wahrscheinlich nicht rein. von Schéele (411). Das Krist. der NH_4-Doppelnitrate aus schwach saurer Lsg. ist eins der schnellsten und wirksamsten Verff. zur Trennung des Pr vom La, Ce, Nd und Sm. Man wartet 24 Stdn., damit das Gleichgewicht zwischen Kristallen und Fl. sich einstellt. Abzentrifugieren der Fl. verkürzt die Reinigungsdauer nicht. Ein rohes $(NH_4)NO_3$-Doppelsalz, das etwa 50% der Verbb. des La und Ce sowie eine kleine Menge Nd enthält, liefert nach 215 Krist.-Reihen ein Pr, das nicht mehr die Absorptionsbande λ 520 des Nd (Empfindlichkeit 0.05%) zeigt und höchstens 0.4 bis 0.1% Ce enthält. La muß dann auch abwesend sein. G. P. Baxter u. O. J. Stewart (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 518; auch *Proc. Am. Acad.* **50**, (1915) 171; *Z. anorg. Chem.* **92**, (1915) 171). — Bei Zusatz von viel HNO_3 scheidet sich La in den ersten zwei oder drei Fraktionen ab und wird Di sehr langsam gespalten. Aus schwach sauren Lsgg. wird eine lange Reihe wenig verschiedener Fraktionen erhalten. Die Spaltung des Di wird durch freiwilliges Verdunsten und langsames Krist. der Lsgg. beschleunigt. Wird dieses in möglichst trockner Atm. vorgenommen, so ist die Benutzung der Na-Doppelnitrate unnötig. Man fügt zu mäßig konz. Nitratlsg., die reich an La und frei von Ce ist, auf 1 Mol. R_2O_3 (R = etwa 142) 4 Mol. $(NH_4)NO_3$ und 1 Vol. HNO_3, D. 1.42, auf 4 Vol. W., verdampft die gut durchgerührte Lsg. so weit, daß in 24 bis 36 Stdn. fast alles auskrist. (I), läßt die Mutterlauge unter Kippen der Schalen ablaufen und stehen, bis sich reichlich Kristalle abgeschieden haben, und auch die Mutterlauge hiervon freiwillig verdunsten, löst die Kristalle I in so viel mäßig w. verd. HNO_3 (1 : 4), daß Krist. nach 5 bis 10 Stdn. beginnt, gießt, nachdem sich viel Kristalle (II) ausgeschieden haben, die Mutterlauge ab und läßt sie freiwillig verdunsten, löst die Kristalle II wieder wie vorher und fährt so mit allen Kristallen und Mutterlaugen fort. Von Zeit zu Zeit werden die Kristalle und Mutterlaugen, die (welches auch ihre Stellung in den Reihen sei) ähnliche Absorptionsspektren und gleiche Färbung haben, vereinigt und in neue Fraktionsreihen geschieden, die ihrerseits ähnlich verarbeitet werden. Ist das Nd-Ende der Reihen erreicht, so fügt man zu den Fraktionen $(NH_4)_2La(NO_3)_5, 4H_2O$ von den ersten Fraktionen und etwas verd. HNO_3 (1 : 4), erwärmt gelinde und läßt nach gutem Umrühren langsam krist. So kann in 1 Monat aus 800 g Monazitsand-Mischoxyden P r a s e o d y m gewonnen werden, das in gesättigter 10 cm dicker Lsg. nur sehr schwache Nd-Bande zeigt. Die Ggw. von $(NH_4)_2La(NO_3)_5$ ist notwendig. Sonst erfolgt Krist. schwierig und unterscheiden sich die Fraktionen nur wenig in ihren Absorptionsspektren. Der größere Teil des Sm scheint in der letzten Mutterlauge zu bleiben. L. M. Dennis u. E. M. Chamot (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 804, 806). — Ist aus der $(NH_4)R(NO_3)_5$-Lsg. die größte Menge des La auskrist., so verschwindet auch die Neigung des Pr-Salzes zur Krist. Um sie wiederherzustellen, setzt man wie La-Salz wirkendes reines $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5.4H_2O$ zu und behandelt auch die Nd-haltigen Mutterlaugen mit neuen Mengen Cerosalz. So erhält man eine besonders gute Ausbeute an P r a s e o d y m, das durch Abtreiben des Nitrats [Abschnitt H, b, γ), S. 435] leicht vom Ce befreit wird. C. von Schéele (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 317; *Ber.* **32**, (1899) 413; *Om Praseodym, Akad. Afh., Uppsala* **1900**, 18). [S. a. bei Pr im

Abschnitt c[2], β).] Etwa 120 Kristt. trennen La nahezu vom Pr. Das Ce ist leicht durch $KMnO_4$ [S. 439], Nd durch mehrfaches Umkrist. der Oxalate aus HNO_3 zu entfernen. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 193).

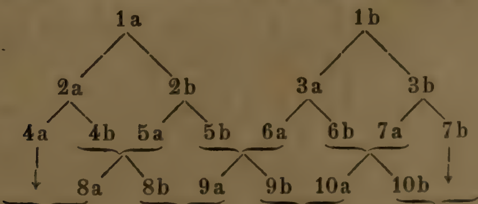
2[a]. Ammoniumneodymnitrat, das viel La, Ce und Pr sowie wenig Sm enthält, wird aus verd. HNO_3 krist., in *Nitrat* umgewandelt und dieses aus konz. HNO_3 krist. Nach 103 Kristallisationsreihen der ersten Art, in deren jeder (abgesehen von den wenigen ersten) die Zahl der Fraktionen zwischen 20 und 25 gehalten wird, sind praktisch Sm und überhaupt alle löslicheren Verunreinigungen entfernt. Pr, Ce und La werden nach dem Eindampfen und Glühen der genügend reinen Fraktionen durch Krist. aus konz. HNO_3 in 67 Reihen, wobei am weniger l. Ende keine Fraktionen beseitigt, die letzten Mutterlaugen aber häufig entfernt werden, in die Mutterlaugen gebracht. Mindestens 0.05% Pr blieben auch in der reinsten Fraktion zurück. G. P. BAXTER u. H. C. CHAPIN (*Z. anorg. Chem.* **70**, (1911) 6; auch *Proc. Am. Acad.* **46**, (1910) 215 und *J. Am. Chem Soc.* **33**, (1911) 1). Banden der seltneren Verunreinigungen konnten nicht gef. werden; von Er λ 650 in konzentriertesten Lsgg., Ho λ 535 in Lsgg. mittlerer Konz., Dy λ 451, Tb λ 488, Tu λ 700, während die Abwesenheit von Eu spektrographisch nicht festgestellt werden konnte. BAXTER u. CHAPIN (17).

3. Die Löslichkeit der *Magnesiumdoppelnitrate* $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ in HNO_3 wächst [wie die der NH_4-Doppelnitrate] mit steigendem At.-Gew. der Erdelemente. So läßt sich z. B. Samarium [s. a. unter c[2], δ)] von Nd befreien. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019, 1185). Das Verf. ist besonders geeignet zur Spaltung des Didyms. Aus ihm wird zunächst durch Eintragen der Oxyde in die h. Chloridlsg. [Weiteres im Abschnitt J.] ein Pr-reiches Gut oder bequemer und schneller durch die K-Doppelcarbonate [S. 467] zunächst ein an Nd angereichertes Prod. dargestellt. Man sättigt mit dem aus der Lsg. erhaltenen Oxydgemisch HNO_3, gibt die gleiche Menge HNO_3 zu, sättigt mit MgO, verd. die mit Kongo deutlich alkal. reagierende Fl. stark mit W., kocht, filtriert von den durch das überschüssige MgO ausgeschiedenen Verunreinigungen (wie Fe, Mn, Al, P_2O_5, SiO_2), dampft das Filtrat so weit ein, daß ein mit dem Glasstab hinaus genommener Tropfen krist., ohne vollständig zu erstarren, erzeugt unter allmählicher Erniedrigung der Temp. 6 Kristt. (I. Reihe), löst das Doppelsalz in W. auf lebhaft sd. Wssb. (wenig bleibt ungelöst), setzt die Schale in W. von 30° bis 40°, spritzt auf die Oberfläche etwas W. (damit sich hier keine Kristalle abscheiden), läßt etwa $^1/_{10}$ der Gesamt-Menge krist., gießt die Mutterlauge ab, kühlt sie durch W. von 10° bis 15°, spritzt stets ganz wenig W. auf die Oberfläche, gießt die Mutterlauge recht schnell ab, kühlt durch k. W., schließlich mit Eiswasser, erhält in kaum 1 Stde. 6 Anschüsse, löst sie in sd. W., kühlt sofort, impft mit einem Kriställchen der nächst wl. Fraktion, dampft inzwischen die letzte Lauge sehr wenig ein und kühlt ebenfalls, gießt die Lauge der Endfraktion ab, auf diese die Lauge der nächsten Fraktion usw., löst durch Erwärmen, erhält durch Kühlung 6 neue Fraktionen und vereinigt die stets ausscheidenden Endfraktionen. Die leichtest l. Fraktion muß stets wandern. Man dampft die Lauge nach jeder zweiten Fraktion erst dann ein, wenn die Mittelfraktion neues Material geliefert hat, sodaß die Reihen nicht vermehrt werden. Dieser Vorgang ergibt sich übrigens beim Fraktionieren von selbst. Die Mittelfraktionen, die in ganz kurzer Zeit bis auf wenige ccm zusammenschrumpfen, werden fortgegossen. Nach 7 Fraktionen ist das Neodym fast frei von Pr. Die Mutterlaugen geben, nachdem sich in ihnen Nd, Sm, Er und reichlich farblose Erden angereichert haben, keine einheitlichen Anschüsse mehr. Man trennt nunmehr vorteilhaft die engere Ce-Gruppe von Er und dessen Begleitern, fällt

k. mit $NaHSO_4$-Lsg., gießt die Lsg. (Er, Y usw.) von dem sich schnell absetzenden Nd. (Nd, Sm, Gd, Tb) ab, wäscht ihn mit Na_2SO_4-Lsg., verwandelt ihn in das Hydroxyd und trennt als Oxychloride [Verf. s. im Abschnitt J.] Samarium und Neodym wenigstens teilweise. Bei ausreichendem Material ist ein Zurückgreifen zum Umkrist. zu raten, da die Mg-Doppelsalze nach Entfernung der Elemente der Y-Gruppe und des überschüssigen Mg wieder gut krist. Das Verf. liefert nach wenigen Tagen (an jedem Tage auch für Ungeübte 50 und mehr Kristt. möglich) selbst aus nicht angereichertem Di ein Nd mit sehr wenig Pr und ein Praseodym mit wenig Nd, aber viel Lanthan. G. P. Drossbach (*Ber.* **35**, (1902) 2828).

Trägt man $(La, Di)_2O_3$ („cerfreie basischste lanthanreichste Fraktion" von Dr. G. P. Drossbach & Co. in Freiberg i. S., mit 74 % $(La,Di)_2O_3$) in 6 Mol. HNO_3 (580 g in 700 ccm von D. 1.4) allmählich ein, filtriert von einem geringen unl. Rückstande, versetzt mit weiteren 3 Mol. (350 ccm) HNO_3, fügt in kleinen Anteilen MgO bis zum schwachen Nd., der auch beim Erwärmen der Fl. bestehen bleibt, zu, filtriert nach dem Erkalten, dampft über freiem Feuer so weit ein, bis sich auf der Oberfläche der Fl. Kriställchen abzuscheiden beginnen, löst diese durch wenig W., läßt langsam abkühlen, indem man die bedeckte Schale in 40° w. W. stellt, gießt nach der Abscheidung des größeren Teils der Doppelnitrate die noch w. Mutterlauge schnell ab und fraktioniert sie für sich weiter, so werden die ursprünglich amethystroten Kristalle infolge der Abscheidung des löslicheren Nd-Salz immer heller, schon bei der achten Fraktion farblos und durch überwiegenden Pr-Gehalt schwach grünlich. Die angewendete Menge Ausgangsgut liefert auch in den letzten Kristallanschüssen kein reines La-Salz. [Weitere Reinigung durch Fällung mit MgO s. S. 473.] W. Hiller (*Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 29). Durch jahrelanges Fraktionieren der Mg-Doppelnitrate von Chenal, Douilhet & Cie. in Billancourt-Paris erhaltenes tief schwarzes Pr_4O_7 liefert mit HCl unter Entw. von HCl eine lauchgrüne Lsg., deren Spektrum die stärksten Nd-Linien im Grün, λ 521 und λ 520, nur schattenhaft angedeutet zeigt, während das rein blaugraue Nd_2O_3 in konz. Lsg. die blauen Pr-Linien λ 481, 469 und 445 noch deutlich hervortreten läßt. Hiller (*Dissert.*, 32).

Die weitere Anwendbarkeit des Verf. haben Muthmann u. Weiss [S. 430] erprobt. Es eignet sich besonders zur Trennung des Pr und La einerseits von Nd, Sm und Ytteritelementen andrerseits [s. a. unter c². γ)], nicht zur Scheidung des La vom Pr. Nach etwa 600 Kristt. ist die größte Menge des La und Pr vom Nd und Sm getrennt. Die Mittelfraktionen enthalten fast reine Neodym-Verb. Man dampft die Lsg. von 2 kg $Mg_3Di_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$ ein, bis sich ein eingetauchter Glasstab nach dem Herausnehmen mit einem dünnen Häutchen überzieht, läßt erkalten, beschleunigt die Abscheidung durch Impfen mit einem kleinen Kristall und läßt etwa die Hälfte krist. Zur Verwendung der Mittelfraktionen läßt man die Hälfte des Ausgangsguts aus salpetersaurer Lsg. krist. (1 a Kristalle, 1 b Lsg. in folgendem Schema),



löst 1 a in wenig W., dampft 1 b weiter ein, läßt von neuem krist., vereinigt 2 b und 3 a, die den gleichen Reinheitsgrad haben, bringt zur Krist., gibt 4 a zu 2 a und 4 b zu 3 b und wiederholt diesen Vorgang immer wieder. Später muß man mehrere Mittelfraktionen bilden, um an die beiden Endpunkte möglichst reine Salze zu bringen. Erdmann u. Wirth (191).

Wird die Lsg. der etwas wl. Fraktionen, die vor dem Sm abgeschieden werden, so weit eingedampft, daß sie bei Zimmertemp. nach einiger Zeit zu krist. beginnt, und ruhig stehen gelassen, so erhält man zunächst reines Neodym-Salz, dann, nachdem nach Monaten die rote Färbung einer gelben Platz gemacht hat, auf dessen Kruste ein gelbes, noch Spuren Nd auf-

weisendes Sm-Salz und nach dem Abgießen der Mutterlauge aus dieser nach einiger Zeit reines Mg-Samarium-Nitrat in großen Kristallen. Die Mutterlauge von diesem enthält etwa 20% Er [s. bei dessen Trennung von Y]. L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen **1906**), 60).

Man entfernt aus Fraktion (1) nach S. 430 das Pr durch fortgesetztes Krist., das Ce mit $KMnO_4$ [S. 440], fällt La mit Oxalsäure, verwandelt in Oxyd, löst in HNO_3 und fällt nochmals als Oxalat. So wird La völlig von Ca, Mg, Alkalien und Spuren Mn getrennt. Oder man behandelt Fraktion (1) und (2) mit $KMnO_4$ und NaOH. [Näheres S. 440.] Zu (4) wird Magnesiumceronitrat gesetzt. [S. unter Nd, c*, γ).] Aus Fraktion (5), die alle aus (4) abgeschiedenen gelben Fraktionen umfaßt, frei ist von Pr, Ce und La, die Banden von Nd, Er und Ho schwach, die von Sm kräftig zeigt, entfernt man durch fünfmaliges Krist. in der alten Weise Nd bis auf geringe Spuren und nach Beseitigung der Endlauge durch weiteres Fraktionieren des übrigen Teils völlig. Die End-Lsg. der dritten Reihe ist gänzlich frei von Nd. Nach weiterem Arbeiten wird der am wenigsten l. Teil (etwa 1/5 der gesamten Menge) herausgenommen und durch 35 Kristt. in 6 Fraktionen geteilt, die bei gleichem Spektrum, gleicher Farbe und gleichem At.-Gew. als reines Doppelsalz des Samariums aufzufassen sind. Dieses ist topasgelb, liefert ein ähnliches Oxalat und aus diesem ein weißes gelbstichiges Oxyd. Die Lsg. zeigt das Spektrum nach DEMARÇAY [s. bei Sm], $\lambda = 489$ und eine gerade noch sichtbare bei $\lambda = 409$ beginnende Bande im äußersten Violett. Will das Doppelnitrat nicht recht krist., so impft man die noch w. Lsg. mit einigen Kriställchen. So aus 30 kg Abfallerden der Th-Fabrikation 75 g Sm_2O_3. Die Mutterlaugen, aus denen keine Mg-Doppelnitrate mehr krist., werden weiter durch Nitrat-Krist. fraktioniert. [Näheres bei der Ytteritgruppe im Abschnitt J.] Die am schwersten l. Fraktionen sind solche mit bräunlichgelben Oxyden. Sie werden nach Zusatz der ber. Menge $Mg(NO_3)_2$ weiter fraktioniert. Durch 171 Kristt. der im wesentlichen die Absorptionsbanden des Sm neben denen des Nd und schwach denen des Er und Ho zeigenden Lsg. wird sehr schnell Neodym (hellblaue Oxyde), dann eine Anzahl wesentlich Sm enthaltender Fraktionen (gelblich-weiße Oxyde) abgetrennt (diese erhöhen die Ausbeute an Sm_2O_3 [s. oben] auf 450 g), während der Gesamtgehalt an Y, Er, Ho und Tb sowie ein großer Teil des Gd in den letzten unkristallisierbaren Laugen bleibt. Aus letzteren werden die stark bräunlich-gelben Oxyde vollständig ausgefällt und als Gd- und Tb-Material gesondert verarbeitet. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 204, 210).

Zur Trennung des La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd (mit kleinen Mengen Y-Metallen und etwas Ce in den Fraktionen H und D [S. 441/2]) voneinander in großem Maßstabe löst man die Oxyde in einer bekannten Menge HNO_3, neutral. die gleiche Menge HNO_3 mit MgO, mischt, dampft ein, bis sich beim Blasen auf die Oberfläche kleine Kristalle bilden, spritzt W. auf die Oberfläche, läßt 24 Stdn. krist., dampft die Mutterlauge weiter ein, während die Kristalle in der erfahrungsgemäß geeigneten Menge h. W. gel. werden, läßt beide Fraktionen gleich lange (24 Stdn.) krist., wobei die Konz. beider Lsgg. so sein muß, daß beim Abkühlen die Hälfte der Salze sich ausscheidet, behandelt die eine Fraktion nach den besser, die andere nach den schlechter löslichen Anteilen weiter, dampft nach vollendeter zweiter Krist. den löslichsten Anteil weiter ein, während die Fl. von Fraktion I zum Lösen der Kristalle der Fraktion II dient, wobei man nach Bedarf W. zufügt oder eindampft, löst den am wenigsten l. Anteil (Fraktion I) wieder durch Erhitzen mit W. und verfährt so viele Male, bis die Fraktionen an jedem Ende zu klein für die Weiter-

verarbeitung werden. Man fügt sie dann unter Auslassung einer Krist. zur nächsten Fraktion. Der am wenigsten l. Anteil wird nach einigen Kristallisationsreihen sehr hell, später fast farblos und nimmt schließlich einen schwach grünen Ton an. Zeigen die Fraktionen nicht mehr die charakteristischen Absorptionsbanden des Nd, so stellt man sie zur Seite und vereinigt die Fraktionen derselben Farbe, d. h. mit gleichem Gehalt an Praseodym. Der löslichste Anteil wird bald gelb und zeigt das Spektrum des Sm zusammen mit den Banden des Dy, Ho und Er. Krist. jetzt die Fl. nicht mehr oder bildet sich ein Nd., so verd. man mit W. und trennt durch Sättigen mit festem Na_2SO_4 von den Ytteritmetallen und den ein Krist. verhindernden Verunreinigungen. Beide gehen in das Filtrat, aus dem durch überschüssige Oxalsäure die Ytteritmetalle fallen. Diese Oxalate werden zur Fraktion B [S. 416] gegeben. Die unl. Na-Doppelsulfate werden in die Mg-Doppelnitrate verwandelt, die beim Eindampfen wieder leicht krist. Werden in den löslichen Fraktionen die Nd-Bande sehr schwach, so stellt man die Anteile zur Verarbeitung auf Sm, Eu, Gd zur Seite. Nach Entfernung des Sm wird der lösliche Anteil der verbleibenden Fraktionen, der schön amethystfarben wird, als Neodym abgetrennt. Ist das Verf. noch ein wenig länger fortgesetzt, so hat man nach der Löslichkeit die vier Gruppen: 1. La und Pr, 2. Pr und Nd, 3. Nd, 4. Sm, Eu und Gd, mit kleinen Mengen Tb, Dy usw. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 986). [Ebenso C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 761).] [Weitere Trennung s. in späteren Abschnitten.]

4. Die *Mangandoppelnitrate* $Mn_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ sind zur Trennung des Sm vom Didym, zur Zerlegung des letzteren und auch zur Scheidung des Pr vom La geeignet. Man fraktioniert aus HNO_3, D. 1.3, entfernt Ausscheidungen von MnO_2 durch einige Tropfen rauchender HNO_3 und impft zur Vermeidung von Übersättigungen und Erzielung einer langsamen Krist. mit isomorphen Krist. des $Mn_3Bi_2(NO_3)_{12},24H_2O$. Das Verf. entfernt Sm leichter als das mit dem Mg-Doppelsalz und hat vor der Trennung des Nd vom Pr durch das NH_4-Doppelsalz den Vorteil, die Zwischenfraktion im Verhältnis zu den beiden in reiner Form erhaltenen Elementen sehr klein zu machen. H. Lacombe (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 570). In den Anteilen, die zwischen Nd und Sm liegen, werden im Nd-Spektrum die Linien 579 und 575 im Gelb unverhältnismäßig stark, und im orangefarbenen Teil tritt eine schwache Linie von der ungefähren Wellenlänge 605 auf, die keiner der bisher bekannten Erden angehört. Mit dem Fortschreiten der Trennung zwischen Nd und Sm nähert sich das Spektrum immer mehr dem normalen. U. Müller (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 37); R. J. Meyer u. U. Müller (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 20). Zweckmäßig wird [wie bei den NH_4- und Mg-Doppelnitraten] das Ce nicht vollständig entfernt. Grünkraut. [S. das Verf. 5.]

5. Bei der Verarbeitung von Xenotim folgt auf die Krist. der Mn- zweckmäßig die der *Zinkdoppelnitrate*. Man stellt durch die K_2SO_4-Trennung Rohdoppelsulfate der Ceritelemente (7.8 kg) dar, behandelt in Anteilen mit NaOH, wäscht durch Dekantieren, löst in HNO_3, fällt mit Oxalsäure, verglüht (3.3 kg carbonathaltige Rohoxyde), entfernt nur aus einem Teil (820 g) der Rohoxyde das Ce, indem man sie in Nitrate verwandelt, mit $KMnO_4$ (41 g) und Na_2CO_3 (110 g) (bei 8 l Verd.) 3 Stdn. kocht, filtriert, zur Trennung von Mn die Lauge mit Oxalsäure in saurer Lsg. fällt und verglüht (580 g carbonathaltige Oxyde), und führt diese Oxyde und den Rest (2460 g) der Rohoxyde in Nitrate über. Man krist. die Mn-Doppelnitrate fraktioniert in salpetersaurer Lsg. im Jenaer Kolben unter Zugabe einiger Tropfen H_2O_2 (um B. von Ce^{IV} und MnO_2 zu vermeiden) und unter Impfung mit $Mn_3Bi_2(NO_3)_2,24H_2O$. Die nicht kristallisierenden Prodd., die in die Endlaugen gehen, und deren Menge schon nach drei Fraktionierungen ziemlich groß ist, werden in verd. Lsg. mit gepulvertem überschüssigen Na_2SO_4 verrührt. Der Cerit-Nd. wird in die Mn-Doppelnitrate übergeführt, die als letzte Fraktionen wieder in die Fraktio-

nierung eingestellt werden. Das Filtrat von der Fällung durch Na_2SO_4 wird später mit allen Endlaugen, die nicht kristallisierende Prodd. liefern, vereinigt, durch H_2S von Bi befreit, in die Oxalate und Oxyde übergeführt (800 g) und auf Terbin- und Ytterit-Verbb. verarbeitet. Nach 26 Fraktionierungen der Mn-Doppelnitrate mit 306 Kristt. stellt man die ersten Kopffraktionen, deren Absorptionsspektrum in konz. Lsg. bei 100 mm Schichtdicke kein Nd mehr aufweist, und die ersten Endfraktionen, die frei von Pr sind, ab, trennt nach weiteren 62 Fraktionierungen mit 912 Kristt. die Reihe in zwei (eine mit La, Ce, Pr und wenig Nd; die andere mit Nd, Sm und wenig Pr), fraktioniert jede der neuen Reihen für sich weiter, wodurch nach 55 Fraktionierungen mit 245 Kristt. drei Gruppen, nämlich 1. 377 g Oxyde des La, Ce und Pr (Nd in Spuren), 2. 42.5 g Oxyde des Pr und Nd, 3. 92 g Oxyde des Nd und Sm (Pr in Spuren) erhalten werden, verwandelt die Oxyde der dritten Gruppe (durch 66.7 g ZnO und die entsprechende Menge HNO_3) in die Zinkdoppelnitrate und fraktioniert diese aus verd. HNO_3 unter Impfung mit $Zn_3Bi_2(NO_3)_{12},24H_2O$. Nach 35 Fraktionierungen mit 205 Kristt. trennt man in zwei Reihen, von denen die erste ein Anfangsglied mit hauptsächlich Praseodym, die zweite eins mit überwiegend Neodym aufweist, und fraktioniert diese einzeln weiter. So erhält man nach zusammen 24 Fraktionen mit 136 Kristt. 84.8 g Oxyde (47.3 g der ersten; 37.5 g der zweiten Reihe). Die Zinkdoppelnitrate fällt man mit NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl, wäscht gut, löst in HCl, scheidet Bi_2S_3 durch H_2S ab, fällt mit Oxalsäure, verglüht, löst in HNO_3, fällt wieder mit Oxalsäure und glüht. Von den Oxyden der 15 Fraktionen der beiden Reihen vereinigt man die reinsten (6, 10 bis 13), löst in HNO_3, fällt mit Oxalsäure, glüht und erhält 27.4 g völlig reines himmelblaues Nd_2O_3 mit dem At.-Gew. des Nd 144.4. A. GRÜNKRAUT (*Über die Glykolate der selt. Erden, Dissert., Zürich* **1913**, 31).

6. *Sulfite.* — Verd. wss. SO_2 löst bei 0° aus einem Gemenge von La_2O_3 und Di_2O_3 nicht La allein, sondern auch Di in kleinen Mengen. C. ERK (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 104; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 479). Auch aus den Carbonaten geht durch unzureichende Mengen SO_2 mit La eine Spur Di in Lsg. BRAUELL (*Dissert.*, 20).

7. Das fraktionierte Krist. der wasserfreien *Sulfate* dient zur Trennung des La vom Di, MOSANDER [vgl. a. C. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **27**, (1849) 209; *J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 406); s. a. Verf. 14[a], S. 468]; zur Scheidung des Nd vom Pr, dessen Sulfat etwa die doppelte Löslichkeit besitzt. W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1731). — Bei gewöhnlicher Temp. ist die Einw. von verd. H_2SO_4 auf das schwach geglühte Gemenge von La_2O_3 und Pr_2O_3 der von verd. Essigsäure vorzuziehen. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 82).

Bei schwachem Erwärmen der Lsg. in sehr wenig W. von 9° krist. zunächst $La_2(SO_4)_3,9H_2O$, bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge zunächst $Di_2(SO_4)_3,8H_2O$. Daher trägt man 1 T. der gepulverten wasserfreien Sulfate in kleinen Anteilen in höchstens 6 T. W. von 2° bis 3°, das von Eis umgeben ist, ein, wobei sie sich vollständig lösen. Über 9° kann eine sich schnell durch die ganze Fl. verbreitende Krist. eintreten. Die Lsg. wird allmählich etwas über 40° erhitzt, wobei Lanthan-Sulfat mit wenig Di krist. Um es vollständig zu reinigen, wird es entwässert, wieder gelöst und das Verf. 10- bis 12 mal wiederholt. Wird die Mutterlauge der ersten Krist. an einem warmen Orte verdunstet, so krist. zuerst Didym-Sulfat. Herrscht dieses vor, so erscheinen rosenfarbene Rhomboeder des fast reinen Salzes,

die man ausliest und durch Umkrist. bei Ggw. von konz. H_2SO_4 oder in neutraler Lsg. reinigt. Die außerdem auftretenden, an den Wandungen haftenden violettblauen dünnen Säulen sind ein Gemenge beider Salze. C. G. MOSANDER (*Phil. Mag.* [3] **23**, (1843) 251; *Pogg.* **60**, (1843) 297; *Ann.* **48**, (1843) 210; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 184, 197; **30**, (1843) 276, 288). Die Krist. der aus Cerit nach Abscheidung des La erhaltenen Mutterlaugen führt schneller zum Didymsulfat bei Ggw. von konz. H_2SO_4 als in nur neutralen Lsgg. Das Di muß aber durch Oxalatfällung [S. 467] weiter gereinigt werden. B. BRAUNER (*Monatsh.* **3**, (1882) 12). Nach wiederholtem Auskrist. bleibt in der Mutterlauge didymfreies Lanthansulfat. WATTS. Der bläulich-graue Nd., den man durch gelindes Erwärmen einer übersättigten Lsg. von unreinem $Di_2(SO_4)_3$ erhält, weist La, Pr und Sm in annähernd gleichen Teilen und wenig Nd auf. Gießt man nach zweistünd. Stehen die Fl. ab und dampft ein, so bildet sich eine rötlichbraune Randkruste von ähnlicher Zus. BEHRENS (87). Man krist. das aus möglichst lanthanfreier Lsg. angeschossene Didymsulfat bei 100° fraktioniert, wobei das La-Salz zuerst in verwitternden Prismen anschießt. HILLEBRAND u. NORTON (*Pogg.* **155**, (1861) 467). Man sammelt den beim Erwärmen auf 40° ausgeschiedenen Brei feiner Nadeln auf einem mit Dampf erhitzten Trichter, saugt die Mutterlauge ab, entwässert das Salz und wiederholt Auflösen und Abscheiden 6- bis 8 mal. Das aus den Mutterlaugen kristallisierende Didymsalz bedarf weiterer Reinigung. BUNSEN (*Pogg.* **155**, (1861) 377). Die Trennung gelingt nur bei Ggw. von verhältnismäßig viel La. Das ausfallende $La_2(SO_4)_3,9H_2O$ enthält noch erhebliche Mengen Di, sodaß es stets rötlich ist und langwieriges Umkrist. nötig macht. H. ROELIG (*Beiträge z. Kenntnis d. selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1898**, 33); MUTHMANN u. RÖLIG. Dieses Verf. ist, wenn es brauchbar sein sollte, langwierig. CH. BASKERVILLE u. H. HOLLAND (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 72). Man erwärmt die Lsg. der gemischten Sulfate nur auf 35° und erhält einige Stunden bei dieser Temp., damit sich anfangs mitausgeschiedenes Didymsalz wieder löst. Der Nd. wird auf einem Trichter von 35° mit W. von derselben Temp. gewaschen, entwässert, wieder in Eiswasser gel. und durch Erwärmen abgeschieden, wobei man, in dem Maße wie das Salz lanthanreicher wird, mehr, bis zu 10 T., Wasser und bei der Ausscheidung eine niedrigere, zuletzt nicht über 25° steigende Temp. anwendet. Das hierbei in feinen Nadeln sich abscheidende Lanthansalz ist leichter zu waschen als das bei höherer Temp. als Brei ausfallende. HOLZMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 346). Verreibt man die nach MOSANDER dargestellte Di-Ausscheidung mit kleinen Mengen k. W., so verschwindet das rote $Di_2(SO_4)_3,8H_2O$ langsam, und es erscheint ein graublaues Kristallpulver, das La, Pr und Sm in annähernd gleichen Teilen und wenig Nd enthält. Es setzt sich auch in mehreren Stunden ab, wenn man auf gesättigte Lsg. von unreinem Didymsulfat eine dünne Schicht A. fließen läßt, schüttelt und diese Behandlung wiederholt, bis eine leichte Trübung auftritt. BEHRENS (83, 87). — Zur Trennung des La vom Di, das nach Verf. 8b. und 4. auf S. 418 und S. 409 aus Gadolinit erhalten, dann von Ce durch Versetzen der Nitrat-Lsg. mit viel NaOH und Einleiten von Cl, von Y und Tb durch Verwandeln der Lsg. in Nitrate und Fällen mit K_2SO_4 gereinigt ist, löst man die gefällten Doppelsulfate in viel W., fällt mit NH_3, wäscht den Nd. aus, löst ihn in H_2SO_4, dampft ein, erhitzt, bis das Salz wasserfrei ist, trägt es in kleinen Anteilen in Eiswasser ein und erhitzt die Lsg. langsam auf 40° zur Abscheidung von Lanthan-Sulfat. G. KRÜSS (*Ann.* **265**, (1891) 1).

Löst man wasserfreies $Di_2(SO_4)_3$ in Eiswasser, erwärmt auf 30° unter starkem Rühren, entwässert das ausgefallene $Di_2(SO_4)_3,8H_2O$ bei schwacher Rotglut in einer Porzellanschale auf dem Gasofen, löst wieder und fährt so fort, so erhält man nach 60 maligem Umkrist. ein Neodym mit nur noch 0.3 % Pr. Dauer 3 Wochen. Ausbeute 4 g aus 300 g. Das Verf. führt schneller zum Ziel als das Umkrist. der Doppelnitrate, erfordert aber viel Ausgangsstoff. ROELIG (47); MUTHMANN u. RÖLIG.

Man fügt zu der La und Di enthaltenden Nitratlsg. eine zur Umsetzung des gesamten $La(NO_3)_3$ ungenügende Menge H_2SO_4, sodaß $Di(NO_3)_3$ völlig

unverändert bleibt, läßt mehrere Tage stehen, dampft ab, glüht gelinde und zieht Lanthan-Sulfat mit W. aus. F. FRERICHS (*Ber.* **7**, (1874) 798). Vermischt man die Lsg. nach 4 bis 5 Tagen mit A., so fällt Lanthansulfat, das nach einmaligem Umkrist. frei von Di ist. Aus dem Filtrat verjagt man den A., fügt zum Rückstand W. und so viel H_2SO_4, daß sämtliches La und ein Teil des Didyms in Sulfat übergehen, fällt nach 4 bis 5 Tagen den größten Teil mit A., verdampft die $Di(NO_3)_3$ sowie wenig $Di_2(SO_4)_3$ und $La_2(SO_4)_3$ enthaltende Lsg., bringt den Rückstand in einen Pt-Tiegel, der unter Zwischenlage von Drähten in einem größeren steht, erhitzt den äußeren durch eine kleine Flamme bis fast zur Rotglut, bis $Di(NO_3)_3$ zers. ist, zerreibt, entfernt die Sulfate durch andauerndes Waschen mit Eiswasser, wandelt Di_2O_3 in Sulfat um, erhitzt seine Lsg. in 7 T. W. auf 85° und läßt krist. Das Didymsulfat ist lanthanfrei. F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 338). — Auch vom Cerium kann das La auf Grund der Schwerlöslichkeit des $La_2(SO_4)_3,9H_2O$ in H_2SO_4 geschieden werden. Die Trennung wird aber schon in Frage gestellt, wenn die überstehende Säure konzentrierter als 10% ist. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 198).

7[a]. Die Tatsache, daß Nd ein löslicheres *Kaliumdoppelsulfat* als Pr gibt, erlaubt vielleicht eine schnellere Trennung als die gebrochene Krist. der NH_4-Doppelnitrate aus verd. HNO_3. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **126**, (1898) 901; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 384). Setzt man zu Didymformiat (erhalten aus den NaOH-Ndd. der letzten Mutterlaugen von der durch K_2SO_4 bewirkten Fraktionierung der von dem NH_4-Doppelnitrat-Verf. herrührenden Mutterlaugen) so viel K_2SO_4, daß etwa die Hälfte der gel. Verbb. fallen kann, er erhält man Neodym mit Spuren von Pr. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 230).

8. Aus den *Thiosulfaten* läßt sich zunächst Di, dann La gewinnen. Man verteilt frisch gefälltes Cerithydroxyd in W., leitet SO_2 ein, kocht die Lsg. anhaltend mit S und krist. fraktioniert. Die erste Krist. im Exsikkator ist die amethystfarbene Di-Verb. Die zweite (aus der Mutterlauge) enthält wenig davon, aber am Rande der Schale weiße perlmutterglänzende zu Büscheln vereinigte Prismen der didymfreien La-Verb. Diese allein wird aus den nunmehr folgenden Mutterlaugen erhalten. Ist Gelegenheit zur teilweisen Oxydation der Sulfite oder Thiosulfate gegeben, so krist. die Salze beider Metalle zusammen und können nur mech. getrennt werden. BRAUELL (*Dissert.*, 20).

9. *Chloride.* — Eine grobe und teilweise Trennung von Neodym und Samarium läßt sich durch Behandeln der möglichst hoch erhitzten Oxyde mit trocknem HCl erreichen. Dieser führt Nd_2O_3 fast vollständig in $NdCl_3$ über (gef. 41.40% Cl, ber. 42.60), während Sm_2O_3 selbst bei längerer Behandlung eine Paste mit etwa 66% SmOCl (gef. 26.64% Cl, ber. für $SmCl_3$ 41.52, für SmOCl 17.61) gibt, das unl. in W. ist und etwa 34% l. $SmCl_3$ liefert. C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 385). [Über die Verwendbarkeit der Oxychloride s. unter β), S. 475.] — *Fluoride* s. Verf. 20. [S. 470].

10. Gibt man *Bromwasser* zu einem Hydroxydgemisch, das sehr viel La und Nd, sehr wenig Pr und kein Ce enthält, so geht vor allem La in Lsg. Nach dreimaliger Behandlung ist das aus dem Filtrat durch Oxalsäure gefällte Lanthan fast frei von Nd. Magn. Messungen bestätigen die spektroskopischen Beobachtungen, die kaum Nd zeigen. Das Spektrum des Nd ist stärker nach 10 Reihen mit je 10 Fraktionen des NH_4-Doppelnitrats. Dasselbe gilt bei Ggw. von sehr viel Pr und wenig Nd. Nur gegen Ende liefert das Fraktionieren der NH_4-Doppelnitrate bessere Ergebnisse. P. E. BROWNING (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1679).

11. *Bromate.* — Infolge der geringern Löslichkeit des $Nd(BrO_3)_3,9H_2O$ gegenüber $Pr(BrO_3)_3,9H_2O$ erhält man nach 10 Kristallisationen einen himbeerfarbenen wl. Teil. Die grüne Lsg. zeigt noch schwache Nd-Banden. Die Tatsache, daß $La(BrO_3)_3,9H_2O$ ll. ist und leicht übersättigte Lsgg. bildet, könnte zur Reindarst. von La benutzt werden. Doch dauert bei großer Menge die Umwandlung in das Bromat etwas lange, und es ist zweifelhaft, ob das Verf. mit der einfachen Krist. der Doppelnitrate den Wettbewerb aushalten könnte. CH. JAMES u. W. F. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 916).

12. *Carbonate.* — Leitet man CO_2 stundenlang unter öfterem Rühren zu einem mit viel W. übergossenen Gemenge von $La_2(CO_3)_3$ und Di_2O_3, so löst sich nur wenig La. ERK. Behandelt man die frisch gefällten Carbonate in wss. Aufschwemmung mit CO_2 unter Druck, so fällt beim Kochen reines La-Salz. Doch ist die ganze Menge erst nach längerer Zeit zu erhalten. BRAUELL (*Dissert.*, 19).

12ᵃ. Von den *Doppelcarbonaten* $K_2R_2(CO_3)_4,12H_2O$ ist in konz. K_2CO_3-Lsg. das des La am wenigsten l. (fällt bei 31 % K_2CO_3 so gut wie völlig aus). Die Löslichkeit der andern steigt in der Reihe Pr, Ce, Nd (das bei 15 % K_2CO_3 noch nicht völlig ausfällt). Zur Darst. von fast reinem Lanthan löst man 120 g Oxyde in der gerade ausreichenden Menge HCl, verd. mit wenig W., gießt in 1500 g 50 %ig. K_2CO_3-Lsg. unter Schütteln, filtriert, krist. durch Verdünnen und Impfen mit wenig $K_2La_2(CO_3)_4$ den größten Teil der Erdmetalle aus, saugt ab, wäscht mit 25 %ig. K_2CO_3-Lsg. und krist. in gleicher Weise noch zweimal um. Die Lsgg. gestatten eine schnelle Anreicherung des Pr in den Kristallen und des Nd in den Filtraten, die weit eher eintritt als beim Kristallisieren der NH_4- und Mg-Doppelnitrate, aber anscheinend keine völlige Trennung. W. HILLER (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 61, 66); R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 108). [S. a. bei Pr, S. 481.] Löst man $Di_2(CO_3)_3$ des Handels in 50 %ig. K_2CO_3-Lsg., so fällt durch verd. K_2CO_3-Lsg. im wesentlichen La und Pr, während im Filtrate Nd, Sm und die Ytteritmetalle angereichert werden. [Vgl. S. 419.] DROSSBACH.

13. Durch fraktionierte Kristallisation der *Acetate* [S. 420] lassen sich Sm und La von Pr und Nd trennen, die beiden letzteren voneinander nicht. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 30); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 16). Für die Scheidung des La vom Pr ist das Verf. ohne Wert. BEHRENS (82).

14. *Oxalate.* — Tropft man in die Lsg. des nach MOSANDER durch Krist. der Sulfate [S. 464] gewonnenen $Di_2(SO_4)_3,8H_2O$, das noch viel La enthält, unter Rühren so lange Oxalsäure, bis ein bleibender amethystfarbener, beim Schütteln kristallinisch werdender Nd. entsteht, so ist er ärmer an La. Er wird nach Trennung von der Lsg. in Sulfat verwandelt und dessen Lsg. in gleicher Weise mit Oxalsäure gefällt, solange im Funkenspektrum noch La zu erkennen ist. BUNSEN. Die Reinigung von Di gelingt, wenn auch sehr umständlich, dadurch, daß man die Lsg. von wasserfreiem $Di_2(SO_4)_3$ in viel W. kocht, durch Zutröpfeln von Oxalsäurelsg. fast sämtliches Di fällt, den Nd. längere Zeit mit der Lsg. digeriert, filtriert und das Verf. mit den Ndd. und mit den Lsgg. noch sehr oft unter Verwendung einer immer kleineren Menge Oxalsäure wiederholt. Aus Cerit wird ein reines Didym erst nach mehreren Monaten erhalten. B. BRAUNER (*Monatsh.* **3**, (1882) 13). Fällt man Didymsulfatlsg. fraktioniert mit Oxalsäure, so hat das aus den zuerst erhaltenen Ndd. dargestellte Peroxyd weniger wirksamen O als das ursprüngliche. [Entfernung von Pr ?] BRAUNER (491).

14ᵃ. *Nitratoxalate.* — Fällt man die Lsg. von $(La,Di)_2O_3$ in einem ziemlich großen Überschuß von HNO_3 mehrmals durch Oxalsäure, so werden die ersten Ndd. reicher an Di als die letzteren. So wird die Trennung durch

Krist. der Sulfate sehr beschleunigt. C. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 149; *J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 381); HOLZMANN (*Z. Chem.* **5**, (1862) 668). Fällt man die Lsg. mit Oxalsäure, glüht, löst in HNO_3, fällt wieder fraktioniert und fährt so fort, so wird der Rest des Di aus dem Lanthan entfernt. Ähnlich ist der zuerst fallende Didym-Nd. weitgehend von La zu befreien durch fraktioniertes Fällen der Lsg. in starker HNO_3 mit Oxalsäure, wenn man stets die Anfangs-Abscheidungen weiter behandelt. ZSCHIESCHE (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 70). Geringe Mengen La bleiben im Didym. BRAUELL (13). Durch etwa 2000 fraktionierte Kristt. von $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ von La großenteils befreites Praseodym kann durch einmalige Fällung der verd. wenig HNO_3 enthaltenden Nitratlsg. mit Oxalsäure rein erhalten werden. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 412, 416; *Om Praseodym, Akad. Afh. Uppsala* **1900**, 22). [Weiteres s. unter c², β).] Die fraktionierte Krist. der Oxalate aus starker HNO_3 scheidet La vom Di, ist aber nicht vorteilhaft. M. ESPOSITO (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 64). — Bei der fraktionierten Krist. der Oxalate aus HNO_3 häuft sich La sehr schnell in den Mutterlaugen an, wenn man die Oxalate durch ständiges Rühren in sd. W. schwebend hält, langsam HNO_3 bis zur völligen Klärung zusetzt und dann schnell unter ständigem Rühren durch einen Strom k. W. abkühlt (gestörte Krist.). Krist. der neodymfreien Oxalate aus HNO_3 liefert an Pr sehr reiche Fraktionen. URBAIN (226, 229).

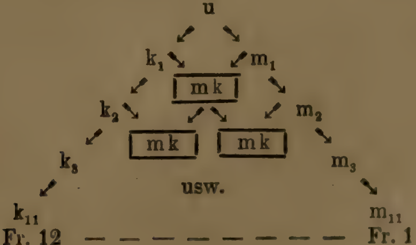
14ᵇ. *Chloridoxalate.* — Kocht man die Oxalate mit 20%ig. HCl und gießt nach Klärung im Wasserbade von dem violettlichen noch viel La enthaltenden Rückstande die h. Lsg. ab, so fallen aus ihr nacheinander zwei kristallinische Ndd. Der erste rötliche enthält (mkr. Prüfung durch das Succinat-Verf.) in abnehmender Menge Nd, Sm, La und Pr, der zweite bläuliche La, Pr, Sm und Nd. Die Mutterlauge weist La stark vorherrschend, Pr, sowie in Spuren Nd und Sm auf. Einengen auf die Hälfte und Stehenlassen reichert La in der Mutterlauge nicht nennenswert an. So läßt sich Lanthan in der Fl. schnell und ohne großen Verlust anhäufen. Die Darst. von reinem ist aber mühsam und zeitraubend. Eine weitere Trennung der Didym-Bestandteile wird durch Lösen des Rückstandes bis auf einen kleinen Rest und zweimaliges Kristallisieren vorbereitet. Fraktioniertes Lösen bringt wenig Vorteil. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 83). Fällt man an La reiche Lsgg., z. B. das Filtrat vom basischen Cerisulfat [S. 449], durch Oxalsäure, löst unter Erwärmen in möglichst wenig konz. HCl, versetzt die Lsg. mit W. bis zur anfangenden B. von Kristallen und regelt das weitere Krist. durch Zusatz von W., indem man eine Probe der Fl. durch Abdampfen, Glühen des Rückstandes und Abdampfen mit HCl für die Succinatprobe herrichtet und diese anwendet, so erhält man in 10 Stdn. eine an Pr arme La-Lsg. (Bei der letzten Succinat-Probe Verhältnis der Kristalle 1 : 50.) Sie wird noch reiner, wenn man die kristallinischen Abscheidungen der Chloridoxalate so mischt, daß auf 1 T. La etwas weniger als 2 T. Di-Bestandteile kommen, glüht und die zurückgebliebenen Oxychloride mit W. kocht. So erhält man eine $LaCl_3$-Lsg., die bei der Succinat-Probe ein Verhältnis der Kristalle 80 : 1 ergibt. BEHRENS (88).

15. Erhitzt man die gesättigte Lsg. von $Pr(OH)_3$, das weniger als 10% La enthält, in *Citronensäure* kurze Zeit, so fällt die reine Pr-Verb. Das Verf. ist zur Trennung des La vom Pr und Nd aus Monazitsand nicht geeignet, weil sich entweder eine übersättigte Lsg. bildet, die durch Erhitzen schwer zu fällen ist, oder ein Nd. entsteht, der in allen Fraktionen die 3 Elemente enthält. CH. BASKERVILLE u. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 49).

16. *Pikrate* [s. Verf. 25. im Abschnitt G., S. 422] sind zur Trennung von Pr und Nd ungeeignet. L. M. DENNIS u. F. H. RHODES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 815).

17. Die *Äthysulfate* [vgl. Verf. 26. im Abschnitt G., S. 423] sind viel weniger löslich und kristallisieren leichter als die NH_4-Doppelnitrate, die mit abnehmendem La-Gehalt immer schwieriger Kristalle geben. Praseodym, das reich an La ist und auch noch Nd enthält (die Banden λ 581 — 578, 522, 512 zeigte) (nach AUER VON WELSBACH erhalten), läßt sich als Äthylsulfat durch etwa 20 Fraktions-Reihen von einem großen Teil des La, das ans Ende geht, befreien. Da die Reinigung umgekehrt wie beim Krist. der NH_4-Doppelnitrate verläuft, kann eine Vereinigung beider Verff. schneller zum Ziele führen. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 229). Das Verf. versagt, weil aus wss. und alkoh. Lsg. schon bei beginnendem Erhitzen Sulfat krist. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 417). Fraktionieren der an Pr reichen Äthylsulfate liefert sehr reines Lanthan in den Endfraktionen, während sich Nd in den Anfangsfraktionen anreichert. URBAIN (226). Aus den ersten Kristt. der Ytteritäthylsulfate [s. im Abschnitt J.], in denen es sich anreichert, kann Neodym durch Fällungen mit h. gesättigter K_2SO_4-Lsg. abgeschieden werden. URBAIN (251). Der Verlauf der Trennung der Bestandteile des Di durch die Äthylsulfate hängt wesentlich von der Zus. der Mischung ab. Enthält Nd eine große Menge Ce, so sammelt sich nach etwa 10 Fraktionsreihen dessen Hauptmenge samt den Ytteritelementen in den Mutterlaugen an. Das Pr geht in die Anfangsfraktionen. Das Verf. ist also zur Abscheidung des Nd ungeeignet. URBAIN (230).

18. Man löst 200 g unreines Di_2O_3 (blaugrau, mit einem Stich ins Braune; At.-Gew. 142.4) in *m-Nitrobenzolsulfonsäure* (starke Wärmeentw.) [vgl. Verf. 27. im Abschnitt G., S. 423], dampft zur Krist. ab, läßt abkühlen, saugt die Mutterlauge von den blättrigen Kristallen ab und fraktioniert nach dem Schema (u = ursprüngliche Lsg., k = Kristallisation, m = Mutterlauge, □ = Kristallisation und Mutterlauge vereinigt):



Im Laufe dieser 12 Fraktionierungen werden in den Mutterlaugen Sm, Gd und Y-Metalle (gelbe Lsgg.) konzentriert, während in den Kristt. Pr (Zunahme der braunen Farbe) angereichert wird. Nach erneutem fraktionierten Krist. werden die äußersten Kristt. und Mutterlaugen, die kleine Mengen Oxyd enthalten, beiseite gestellt. Nach einigen Kristt. werden diese letzteren Kristt. und Mutterlaugen jede für sich vereinigt und als äußerste Fraktionen wieder in die Reihe eingefügt. Nach 6 solchen Fraktionierungen bilden sich neben den blättrigen große kompakte Kristalle, die herausgelesen werden. Man hat von ihnen nach insgesamt 42 Fraktionierungen 40.78 g (als Oxyde). Sie enthalten hauptsächlich Sm, Gd und Ytteritmetalle. Bei weiteren 10 Fraktionierungen erhält man keine kompakten Kristalle. Das stark Sm und Y enthaltende Gut wird nach 15 Fraktionierungen in eine Reihe von 9 Fraktionen geteilt. Von den 32 Fraktionen, die nach insgesamt 52 Fraktionierungen erhalten werden, ist die erste reich an Gd; die 2. bis 9. enthält hauptsächlich Sm- und Ytteritmetalle;

die 10. bis 17. ist an Nd angereichert; in der 18. bis 32. steigt, namentlich von der 25. ab, allmählich der Gehalt an Pr. Die letzten Fraktionen in der Reihe, die grüne Lsgg. geben, enthalten auch La, das also in den ersten Kristallisationen konz. wurde. Durch diese α-Fraktionierung sind von den 200 g Ausgangsgut 38.87 g (als Oxyde) in den Fraktionen 1 bis 11, 29.51 g in den Fraktionen 25 bis 32 fortgeschafft. Die 104.58 g Oxyde enthaltenden Fraktionen 12 bis 24 der α-Reihe werden in der β-Reihe 90 mal fraktioniert. Die Fraktionen 4 bis 16 (62.27 g) sind fast reines lilafarbenes Neodym-Salz. Fraktionen 1 bis 3 (4.29 g) vereinigte Mutterlaugen von den ersten 26 Fraktionen. Fraktionen 17 bis 34 (38.02 g) vereinigte Spitzenfraktionen. Die Fraktionen 4 bis 7 der β-Reihe, in denen die stärksten Absorptionsbanden des Pr nicht beobachtet werden können, werden in der γ-Reihe zur Befreiung von möglicherweise noch vorhandenem Sm, Gd und Ytteritmetallen 20 mal fraktioniert. Von den 13 Fraktionen ergeben 7 bis 13 für das Element das konstante At.-Gew. 144. Auch in spektroskopischer Hinsicht stimmen sie nach Sv. Forsling vollständig überein und erweisen sich als reines Nd-Salz. Im Ultraviolett fehlt eine Absorption, die auf Er deuten könnte, bei λ 401.6 bis 400.7 die stärkste Absorptionsbande des Sm und bei λ 445.5 bis 441.5 die des Pr. O. Holmberg (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902/3) II, Nr. 5, 46 [I]; *Om framställning af ren Neodymoxid och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta Jordarter*, *Akad. Afh.*, *Uppsala* **1906**, 74 [II]; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 106 [III]). [Auch angewendet von Ch. Garnier (*Arch. phys. nat.* [4] **40**, (1915) 93).]

19. Die p-*Anilinsulfonate (Sulfanilate)* [vgl. Verf. 28. im Abschnitt G., S. 424] gestatten eine Anreicherung des Neoydms und damit seine Trennung von Pr. Doch hat das Verf. keine wesentlichen Vorteile vor der Krist. der NH_4-Doppelnitrate. Erhitzt man z. B. 225 g schwach geglühte Didymoxalate unter stetem Rühren mit 5 l W. zum Kochen, neutral. vollkommen mit 580 g Sulfanilsäure, kocht die meist rötlichen Lsgg. mit Tierkohle schwach himbeerrot, läßt krist. und fraktioniert unter Vereinigung der entsprechenden Kristalle und Mutterlaugen weiter, so zeigt schon Lsg. VII die Nd-Streifen sehr stark, während die Pr-Streifen im Blau fast verschwunden sind und nur die Bande im Violett deutlich hervortritt. (Dagegen enthalten Kristalle 10 fast gleiche Mengen Nd und Pr.) Wies der Ausgangsstoff noch etwas La und Y auf, so gingen hauptsächlich die farblosen Erden in die Endfraktionen, während ein nennenswerter Unterschied zwischen Nd und Pr selbst in der 14. Fraktion kaum zu bemerken war. L. Stützel (*Zur Kenntnis d. selt. Erden des Cerits*, *Dissert.*, *München* **1899**, 33).

20. *Kieselflußsäure*, die Fluoride fällt, führt nicht zu einer wesentlichen Spaltung des Didyms. A. Wassjuchnow (*Beiträge zur Kenntnis der Komplexbildung u. Löslichkeit von Verbb. seltener Erden*, *Dissert.*, *Berlin* **1912**, 26, 27).

21. Die *Chromate* $R_2(CrO_4)_3$, aq. scheiden sich aus sd. Dichromatlsg. beim Eintropfen von verd. K_2CrO_4-Lsg. in der Reihenfolge La, Pr, Nd, Sm ab. [Weiteres bei Verf. 31. im Abschnitt G., S. 425.] Muthmann u. Böhm.

β) **Basische Fällungen.** — 1. Durch gebrochene *Elektrolyse.* — Man elektrol. neutrale Nitratlsg. (von La, Nd, Pr, Sm mit 50 g Oxyden in 1 l) mit ständig 9 Volt zwischen Pt-Drahtanode und Hg-Kathode (Schicht von 12 cm Dm. und 3 cm Dicke) unter kräftigem Rühren durch Luft eine gewisse Zeit, läßt die Hydroxyde sich absetzen, hebert die klare Lsg. ab, trennt die übrige Fl. vom Nd. in einem Büchner-Trichter, elektrol. das Filtrat wiederum usf. Ein Teil der HNO_3 wird zu NH_3 red. L. M. Dennis u. P. J. Lemon (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 133 [I]; *Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 189 [II]). Die B. von NH_3 durch die Elektrolyse ist, wenigstens in der Ytteritgruppe [s. Abschnitt J.], nicht nötig. Die Spannung ist viel höher als die Zers.-Spannungen (etwa 2 Volt), die zu nahe zusammenliegen, als daß sie zur Trennung verwendbar wären. Durch die Wrkg.

der an der Kathode konz. OH'-Jonen fällt das am schwächsten basische Oxyd zuerst, die andern danach in der Reihenfolge ihrer Basisität. L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1976; *Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 346, 350). So erhält man aus der Anfangs-Lsg. mit dem At.-Gew. 140.6 in den 4 ersten Fraktionen durch Elektrolysen von 6, 5, 7 und 6 Stdn. Dauer hellbraune Oxyde mit den At.-Geww. 140.9, 141.2, 141.5, 141.9; in den 3 folgenden in 4, 5 und 4 Stdn. verblassende Oxyde mit den At.-Geww. 141.7, 141.0, 140.4; in der 8. und 9. Fraktion in 5 und 3 Stdn. schwach und sehr schwach gefärbte Oxyde mit den At.-Geww. 139.6 und 139.5; als 10. Fraktion (4 Stdn.) und in der Restlsg. weiße Oxyde mit den At.-Geww. 139.0 und 138.9. Bei der Elektrolyse einer schwach sauren Nitrat-Lsg. zwischen fest stehenden Pt-Elektroden scheidet sich, sobald die freie HNO_3 zers. ist, nur ein Teil der Hydroxyde flockig in der Fl., der andere körnig und dicht auf der Kathode ab. Die Anwendung eines sich drehenden Cu-Rades als Kathode und eines Schabers befriedigte nicht. DENNIS u. LEMON. Das Verf., besonders in Anwendung auf die Trennung des Y von Er, ist auch Gegenstand des *Am. P.* 1115513 (*Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 791) von DENNIS. Die Trennung des La vom Pr allein gelingt schon durch sechs Fraktionen. DENNIS u. LEMON (I, 135; II, 190). Bei der Elektrolyse neutraler Ytteritchloridlsgg., die kein Absorptionsspektrum des Nd zeigen, sammelt sich das Nd in den letzten Fraktionen an. DENNIS u. VAN DER MEULEN.

2. Man versetzt die stark verd. cerfreien Nitralsgg. fraktioniert mit sehr verd. *Ammoniak*, wodurch Di fällt, während La in Lsg. bleibt. Die letzte von 7 Fraktionen enthält fast reines L a n t h a n. P. T. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 151). Das Verf. erfordert zu große Mengen Ausgangsgut, C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 410); führt nicht zum Ziel. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **29**, (1896) 2453). Schüttelt man tüchtig, um den klumpigen Nd. zu zerteilen, kocht, wobei er flockig wird, und läßt im Wssb. absetzen, so werden der Reihe nach Sm, Nd, Pr, La gefällt. Hat man nur so viel NH_3 zugefügt wie zur Fällung des Sm nötig ist, so werden doch zu Anfang durch örtlichen Überschuß von NH_3 Nd usw. mit niedergeschlagen. Sie werden bei längerem Digerieren wieder gel., wenn der Nd. nicht klumpig ist. Aus diesem Grunde kann es von Vorteil sein, die geglühten Oxalate [s. Verf. 5.] als Fällungsmittel zu verwenden; die Ndd. sind auch leichter filtrierbar. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] 6, (1901) 85). — Enthält Cerit Ytteritmetalle [vgl. dazu unter Di, Ce, La, Si], so gehen sie bei wiederholter fraktionierter Fällung der Lsg. mit NH_3 in die Di- reichsten Anteile über. Sie bleiben in der Nitratlsg., wenn das Di daraus durch Kochen mit Na_2SO_4-Lsg. niedergeschlagen wird. ERK (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 107). — Ähnlich verfährt man bei Ggw. von Gadolinitmetallen. FRERICHS u. SMITH (338). Das Verf. gestattet auch eine rohe Trennung von Di und Sm. P. T. CLEVE (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 362; *Compt. rend.* **97**, (1883) 94). Zu einer Spaltung des Di führt es nicht. C. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 176; *J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 403).

2ª. Verschiedentlich haben schon ältere Forscher die zunächst ausgeschiedenen *Erdmetallhydroxyde* weiter auf die Lsg. wirken lassen, ähnlich wie beim Oxydverf. [S. 474]. — Man löst die durch Krist. vorgereinigten Sulfate [S. 465] in W., fällt einen Teil der Lsg. mit NH_3, trägt den gewaschenen noch feuchten Nd. in den Rest der Lsg. ein und läßt mehrere Tage in der Wärme stehen. Waltet in der Lsg. La vor, so wird sämtliches Di gefällt, durch vorwaltendes Di dem Nd. sämtliches La entzogen. R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 385). [S. a. Verf. 7ᵇ. unter G., S. 413.] Das Verf. dauert lange und liefert nur 20% der angewandten Menge an reinen Salzen. A. BRAUELL (*Beiträge z. Kenntnis des Ce, Dissert.*, *Jena* [Bonn] **1875**, 12). Lsg. und Nd. werden wiederholt so behandelt, die Lsg. so lange sie noch die Absorptionsstreifen des Di im Spektrum zeigt. ERK (104). Man fällt die verd. Lsg. zu 1/3 mit verd. NH_3,

läßt die Gallerte mehrere Stunden stehen, bis sich der Nd. zusammengeballt hat, filtriert und wiederholt das Verf. mit Lsg. und Nd. P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, Nr. 7 (1874) 4; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 196; *Arch. phys. nat.* [2] **50**, (1874) 212). Der Nd. ist kleisterähnlich und sehr schwierig auszuwaschen. Die Trennung ist bei weitem nicht so vollkommen wie bei der Fällung mit MgO [Verf. 4., S. 473]. W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1722, Fußnote).

2^b. Die Bedingung, daß die basische Fällung mit $[OH]'$ so langsam wird, daß sie auswählend ist und sich nur der jeweils am schwersten l. Nd. ausscheidet, erreicht man besser als durch starke Verd. von Erdsalzlsg. und Fällungsmittel durch *Erhöhung der Löslichkeit des Nd.* in seiner Mutterlauge, wodurch zugleich die abs. Löslichkeitsunterschiede zwischen den Hydroxyden benachbarter Erdelemente vergrößert und ihre Fällung verzögert wird. W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Ber.* **53**, (1920) 844 [I]). [S. a. S. 398.] — Fällung der Chloride mit NH_3 (so viel Überschuß wie erfahrungsgemäß während des Arbeitstages entweicht) in 2 bis 3 n. *NH_4Cl*-Lsg. bei 50° [S. 399] läßt Lanthan in Lsg. So kann man aus einem hellbraunen La_2O_3 (Lsg. grün bis gelbgrün) das Pr (Di) in kurzer Zeit und mit guter Ausbeute so weit entfernen, daß die konz. Lsg. des La_2O_3 auch in dicker Schicht keine Absorptionslinien mehr erkennen läßt. Man löst 1 T. Oxyd in der eben hinreichenden Menge ziemlich konz. HCl, setzt zu der möglichst neutralen Lsg. 1 T. NH_4Cl und so viel W., daß die Lsg. an NH_4Cl 2 bis 3 n. wird, erwärmt in einer geräumigen Porzellanschale auf 50°, tropft unter ständigem Rühren langsam ein Gemisch gleicher Vol. 4n.NH_3 und 4n.NH_4Cl zu, bis etwa 5% des Oxyds ausgefallen sind, läßt bei 50° absetzen, gießt und saugt die klare Lsg. ab und verfährt mit ihr wiederholt ebenso, bis das Filtrat keine Absorptionslinien mehr gibt. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (I, 850). Mit dem Pr und Nd fällt auch Sm. Noch besser arbeitet man mit den Nitraten in 4 bis 5 n.*$(NH_4)NO_3$*-Lsg. bei 100°. W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 121, 124 [II]). — Ggw. aeq. Mengen $Mg(NO_3)$ begünstigt die Trennung von Pr und Nd. Am vorteilhaftesten erweist sich die Ggw. des NH_3 bindenden und dadurch die Fällung verlangsamenden *$(ZnNO_3)_2$* bei 100° schon von 2 n. $(NH_4)NO_3$ ab. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (II, 127). — Außer $Zn(NO_3)_2$ eignet sich für die Trennung der Gesamtheit der gefärbten Erden (Pr, Nd, Sm) vom La wohl *$Ni(NO_3)_2$* bei großer Konz. an $(NH_4)NO_3$ und hoher Temp. (50° bis 100°). W. PRANDTL u. J. RAUCHENBRRGER (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 179 [IV]). Nicht geeignet als Zusätze bei der fraktionierten Fällung mit NH_3 sind $Mg(NO_3)_2$, PRANDTL u. RAUCHENBERGER (II, 123), und $Hg(CN)_2$. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (IV, 178). [Einzelheiten (auch für $Cd(NO_3)_2$) bei der Löslichkeit der Oxyde in NH_4Cl und $(NH_4)NO_3$, sowie bei der Fällung der Lsgg. durch NH_3 im Teil M.]

Besonders weit rücken die Löslichkeiten für die Ndd. (schon bei 2n. $(NH_4)NO_3$) durch *$Cd(NO_3)_2$* auseinander. Das gilt namentlich für den La-Nd. W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 312 [III]). Am besten werden auf 2 Mol. $R(NO_3)_3$ 3 Mol. $Cd(NO_3)_2$ (in 3 n. $(NH_4)NO_3$) genommen, denn nach A. GRIMM werden bei 1½ Mol. $Cd(NO_3)_2$ 20 bis 40% Erdsalz weniger gel., während 6 Mol. die Löslichkeit gegenüber 3 Mol. nicht merklich beeinflussen. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (IV, 180). Man versetzt die aus 1 kg Th-freier Monaziterden nach Abscheidung des Ce durch $KBrO_3$ [S. 446] erhaltene Nitratlsg., aus der das $KBrO_3$ wiedergewonnen sein kann, mit der Lsg. von 660 g CdO (3 Mol. : 1 R_2O_3) in HNO_3 und mit 1110 g $(NH_4)NO_3$, verd. auf 7 l, erhitzt bis nahe zum Sd., fällt unter lebhaftem Rühren möglichst h. mit so viel 1%ig. (Konz. so, daß der Nd. als feine gleichmäßige Trübung auftritt) NH_3, daß aus dem Erdgemisch

8 bis 10 Fraktionen in je einer Menge erhalten werden, die nach den Veränderungen der Farbe oder des Absorptionsspektrums während der Fällungen zu bemessen ist, rührt und erhitzt nach beendeter Abscheidung noch 30 Min., läßt absetzen (schnell), hebt die noch h. Lsg. ab, nutscht den Nd. ab und wäscht, fällt die Lsg. sofort mit etwas stärkerem NH_3 und fährt wie vorher fort unter jedesmaliger Erhöhung der Konz. des NH_3 bis schließlich auf fast 5 % und mit immer größerem Überschuß über die äq. Menge, löst die Fraktionen, in denen die bunten Erden angereichert sind, in HCl, scheidet etwas Cd durch H_2S ab, fällt das Oxalat und verglüht. So erhält man ziemlich rein (bei 8 Fraktionen) in der 1. bis 4. Neodym, in der 8. Praseodym und aus der Endlsg. nach Entfernung des Cd den größten Teil des Lanthans als weißes La_2O_3. So sind mit ähnlichem Ergebnis auch Ce-freie und La-arme Didymerden zu verarbeiten. W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 212). — Die Spaltung des Didyms erfolgt schneller als durch fraktionierte Krist. durch Fällung mit NH_3 in Ggw. von $(NH_4)NO_3$ und $Cd(NO_3)_2$. PRANDTL u. LÖSCH (214). Die Trennung durch wahlweise Fällung mit NH_3 in 2 bis 3 n. NH_4Cl-Lsg. wie bei La → Pr [S. 472] ist sehr unerheblich. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (I, 851). Die Löslichkeit der in der Lsg. von $2R(NO_3)_3 + 3Mg(NO_3)_2$ entstehenden Ndd. in 3 bis 5 n. $(NH_4)NO_3$ bei 100° rückt weiter auseinander als in reiner $R(NO_3)_3$- und in RCl_3-Lsg. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (II, 125).

3. Durch *Natronlauge* wird die lösende Wirkung der NH_4-Salze vermieden. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 86). Dies ist nach PRANDTL u. RAUCHENBERGER [S. 472] bis zu einem gewissen Grade eher ein Nachteil. PETERS. Das Verf. ist einfacher als das Oxydverf. [S. 474] und liefert gleich gute Ergebnisse. Setzt man zur Nitrat-Lsg. der cerfreien Ceritbestandteile des Monazits wss. NaOH, bis die Lsg. kein Absorptionsspektrum mehr zeigt, so enthält sie die Hauptmenge des Lanthans didymfrei. Der Nd. gibt beim Digerieren mit roher Di-Lauge allmählich sämtliches La an diese ab. Die Lsg. wird einem späteren Anteile zugefügt. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **29**, (1896) 2453). Versetzt man eine von Ce freie Lsg. [erhalten nach Methode 2. unter b, η) (S. 455)] in kleinen Anteilen mit NaOH, wobei man jedesmal schüttelt und 5 Min. kocht, so enthält die erste Fällung Nd und viel Sm, die zweite fast ausschließlich Neodym, die dritte Nd, Pr und ein wenig Sm, die vierte fast nur Praseodym, die fünfte Pr und La, die sechste fast ausschließlich Lanthan. BEHRENS (89). Man dampft die Lsg., aus der Ce als basisches Cerisulfat [S. 449] und durch Fällen mit NH_3 und H_2O_2 [S. 437] abgeschieden ist, bis zur Verflüchtigung der NH_4-Salze, löst in möglichst wenig k. W., trennt vom bläulichen Kristallpulver [vgl. 7. unter c^1, α), S. 465], scheidet dieses aus der Lsg. weiter durch Erwärmen und Zusatz von A. ab, erzeugt durch Abdampfen der Lsg. auf dem Wasserbade bräunliche Randkrusten, die reich sind an Sm, und fällt fraktioniert mit Alkali. BEHRENS (88). Die Unmöglichkeit der Trennung von Pr und Nd durch fraktionierte Fällung mit NaOH ergibt sich aus dem Verlauf der Einw. auf die Nitrate und Chloride, den J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 865) durch Messungen mit der H-Elektrode festgestellt hat.

4. *Magnesiumoxyd* fällt aus ziemlich konz. neutralen Nitrat-Lsgg. zunächst sämtliches Di, sodaß aus der Lsg. reines Lanthan erhalten wird. Man siebt ganz fein verteilte Magnesia usta [oder trägt bequemer frisch geglühtes MgO in feiner wss. Aufschwemmung ein, W. HILLER (*Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 30)] in die heftig gerührte sd. Nitrat-Lsg., die zuvor frei von Ce (durch Behandeln der Oxyde mit HNO_3 [S. 433], Krist. des Ammoniumcerinitrats [S. 453] und Fällen mit ZnO bei Ggw. von $KMnO_4$ [S. 441]) und von Y-Metallen (durch die K-Doppelsulfate [S. 415]) gemacht ist [in die Lsg. des an La bereits angereicherten Oxydgemischs, das aus den am wenigsten l. Fraktionen der Mg-Doppelnitrate (S. 461) durch Fällen mit Oxalsäure und Verglühen erhalten ist, HILLER],

so lange, bis eine 10 cm dicke Schicht der Lsg. keine Spur eines Absorptionsstreifens mehr gibt [fraktioniert die Lsg. des Nd., der außer den weniger basischen Oxyden noch den größten Teil des La enthält, wieder, HILLER], und fällt das Filtrat nach Zusatz von NH_4Cl mit $(NH_4)_2C_2O_4$ [mit Oxalsäure, filtriert, wäscht, trocknet, verglüht und wiederholt die Fällung mit Oxalsäure, HILLER]. Das aus dem Oxalat erhaltene La_2O_3 ist rein weiß. Beim Fällen in saurer Lsg. würde La teilweise gel. bleiben. Der Nd., der Di, einige Proc. $La(OH)_3$ und überschüssiges MgO enthält, wird in Nitrat verwandelt, dessen Lsg. mit MgO derart gefällt, daß die Di-Linien noch nicht verschwinden, dieses Fällen zweimal wiederholt und durch zweimaliges Fällen aus saurer Lsg. das Mg entfernt. H. ROELIG (*Beiträge zur Kenntnis d. seltn. Erden des Cerits, Dissert., München* **1898**, 31); W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1722, 1723). Das Verf. ist für die Trennung von La und Di zu empfehlen, R. J. MEYER u. E. MARCKWALD (*Ber.* **33**, (1900) 3010), gibt bei dieser ein fast rein weißes La_2O_3, das völlig frei von Mg ist und in konz. Lsg. nur sehr geringe Andeutungen eines Absorptionsspektrums zeigt. HILLER. Es ist brauchbar zur Reinigung des Ammoniumpraseodymnitrats von etwa 20 % La, MUTHMANN u. RÖLIG (1725), zur Abscheidung von Resten Pr aus La-Material. C. R. BÖHM (*Die Darst. der selt. Erden*, Leipzig **1905**, I, 201). Bei der Trennung des La vom Di erreicht man mit dem Gemenge von La_2O_3 und Di_2O_3 [Verf. 5., weiter unten] dasselbe und braucht später das Mg nicht abzuscheiden. BEHRENS (86). Der Nd., der aus gesättigter Chlorid-Lsg. der im Sipylit enthaltenen Elemente mit R^{III} 104.4 bei etwa 75 % Y_2O_3 erhalten wird, setzt sich nicht genügend, um die Absorptionsbanden beobachten zu können. Man fällt aus sd. heftig gerührter Lsg. Zur Reinigung wird der Nd. in eine neutrale Chlorid-Lsg. übergeführt und diese bei Ggw. von NH_4Cl durch Oxalsäure gefällt. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 428).

5. Fällung durch das *Lanthandidymoxyd*-Gemisch. — [S. a. HERMANN usw. beim Verf. 2a., S. 471.] Die Trennung von Lanthan und Didym nach dem „*Oxydverf.*" [S. 409] gründet sich darauf, daß $Di(NO_3)_3$ leichter überbasisches Salz liefert als $La(NO_3)_3$. Da aber die Verschiedenheit nicht groß ist, muß die Umwandlung unter solchen Umständen eingeleitet werden, daß sie eben beginnen kann und langsam verläuft. Man löst die Hälfte der rotbraunen Oxyde, die aus der durch HNO_3 und $(NH_4)NO_3$ [S. 433 u. 448] von Ce befreiten Nitrat-Lsg. aus Cerit, nach starkem Verdünnen (damit das Oxatat nicht zu dicht wird) durch Eingießen in h. verd. Oxalsäurelsg. und Glühen erhalten ist, in mäßig verd. HNO_3 auf, läßt die noch schwach saure Lsg. erkalten, verreibt mit ihr in Anteilen die andere Hälfte der Oxyde, rührt gut um, wobei die anfänglich tief braune Mischung unter Erwärmung schmutzig blaßrötlich wird, läßt erkalten, zieht mit k. W. aus und wiederholt mit dem fast sämtliches Di enthaltenden Rückstand das Verf., wobei man den Zusatz der Oxyde auf die Hälfte vermindert. Man erhält mit gut 50 % Ausbeute Di und La fast rein und getrennt. C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* 5, (1884) 512). Wird das aus dem Oxalat erwonnene Oxydgemisch nicht durch starkes Glühen völlig von CO_2 befreit und bei der Verarbeitung nicht Anziehung von CO_2 aus der Luft vermieden, so kann im ersteren Falle die Rk. mit der Nitrat-Lsg., die [vgl. a. C. R. BÖHM (*Dissert., München*, **1900**, 25; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 372)] frei von $(NH_4)NO_3$ sein muß, völlig ausbleiben, im letzteren Di in Lsg. gehen. 100 g des Oxyds werden in einer Reibschale trocken fein zerrieben und mit W. unter allmählichem Zugeben von 100 ccm zu einem dünnen Brei angerührt. Hierzu setzt man 800 ccm der Lsg. von 100 g Oxyd in HNO_3, die säurefrei ist, verreibt sorgfältig, spült unter Verbrauch von 100 ccm W. in eine geräumige Schale und erhitzt 1/2 bis 1 Stunde unter fleißigem Umrühren und Zerreiben von Klümpchen auf dem Wssb. Nachdem die blaß rosafarbene kleisterartige M. etwas erkaltet ist, läßt man sie in einem bedeckten Standzylinder 12 Stdn. stehen, verd. mit W. auf

1400 ccm, rührt längere Zeit stark durch, bis die M. gleichmäßig ist, läßt unter Luftabschluß einige Tage zur Klärung stehen, gießt ab, rührt nochmals mit 800 ccm W. an, dekantiert, vereinigt beide Lsgg. und filtriert den Rest der Fl. ab, wobei man durch häufige Rückgabe des Filtrats auf das Filter klärt. Lsg. und Nd. werden nun in gleicher Weise weiter fraktioniert, nachdem der letztere in HNO_3 gel. ist. Dabei wird zweckmäßig jedesmal nicht die Hälfte der Lsg. mit Oxalsäure gefällt, sondern in den La-Fraktionen mit dem Ärmerwerden an Di ein immer kleinerer, in den Di-Fraktionen mit Anreicherung des Di ein immer größerer Bruchteil. Die Konz. der Nitrat-Lsgg. soll bei den späteren Fraktionen in denen des La nicht unter 1 g Oxyd in 8.4 ccm Lsg., in denen des Di nicht über 1 g Oxyd in 7.5 ccm Lsg. gehen, wenn die zum Anreiben der Oxyde und zum Nachspülen der Reibschale erforderliche Menge W. nicht gerechnet wird. Das Verf. ist wegen der Voluminosität der Ndd. sehr zeitraubend und daher nicht so empfehlenswert wie für die Ausscheidung des Ce [S. 433]. P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 382). — In der Regel enthalten Ndd. und Lsgg. zwei oder drei Metalle. Doch ist bei einiger Ausdauer das Ziel sicher zu erreichen. BEHRENS (85). Die Oxyde müssen aufs feinste gepulvert und lange mit der Lsg. verrieben werden. Dem Verf., das mehrfach zu wiederholen ist und die größte Aufmerksamkeit erfordert, ist die Fällung mit MgO [S. 473] vorzuziehen. MUTHMANN u. RÖLIG (1721). Dieselben Ergebnisse erhält man einfacher durch fraktionierte Fällung mit NaOH [S. 473]. DROSSBACH.

6. Von den *Oxyden* löst k. konz. *Ammoniumnitrat-Lsg.* mehr La_2O_3 als Di_2O_3 und besonders Di_2O_5 (im Verhältnis 29:10:1). Zur schnellen Darst. von nahezu reinen La- und Di-Verbb. behandelt man das von Ce und Y freie Gemenge von La_2O_3 und Di_2O_5 mit so viel $(NH_4)NO_3$-Lsg., daß die Hälfte der Oxyde sich löst, und wendet das Verf. noch zwei- bis dreimal mit kleinen Mengen Nitratlsg. auf Rückstand und Lsg. an. B. BRAUNER (*Monatsh.* **3**, (1882) 22, Fußnote; *Ber.* **15**, (1882) 114). [Vgl. a. RAMMELSBERG (*Pogg.* **107**, (1859) 631); BERLIEN (*Dissert., Göttingen* **1864**).] Zur unmittelbaren Trennung scheint das Verf. unbrauchbar zu sein. BRAUNER (I, 495). Das Verf. liefert zwar annähernd reines Praseodym, vermag aber kaum die letzten Spuren La zu entfernen; ist außerdem äußerst zeitraubend und beschwerlich. Vorzuziehen ist das Lösen der Oxalate in verd. HNO_3 und Krist. [Verf. 14[a]. unter c^1 α), S. 468.] C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 414; *Om Praseodym, Akad. Afh., Uppsala* **1900**, 21). — Mehrmaliges Erschöpfen des Oxyds mit $(NH_4)NO_3$ liefert in den ersten Lsgg. reine Lanthan-Verbb. aus sechsmal bei 35° umkrist. rohem Lanthansulfat, BRAUNER (I, 28; II, 115), während die späteren Fraktionen ein Element mit höherem At.-Gew. [Sm?] enthalten. BRAUNER (I, 494).

7. Stellt man *Oxychloride* durch gelindes Glühen von $(La, Di)_2O_3$ in Cl (Feuererscheinung) dar und läßt mit w. W. stehen, so wirkt das anfangs neben $Di(OH)_3$ sich bildende $DiCl_3$ auf das unzers. gel. LaOCl und verwandelt es in $LaCl_3$, das gel. bleibt, während $Di(OH)_3$ fällt, wenn mindestens 1 At. La auf 2 At. Di zugegen ist. Bei größeren Mengen Di muß das Verf. mit den in Lsg. gegangenen Verbb. wiederholt werden. FR. FRERICHS (*Ber.* **7**, (1874) 798). Bei mindestens 1 At. La auf 6 At. Di ist nach mehrtägigem Digerieren nur $LaCl_3$ in Lsg. (Nd. aus $Di(OH)_3$ und LaOCl); bei mehr Di ist La nur angereichert. F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 357). — Durch Eintragen der Oxyde in die h. Chloridlsg. [s. im Abschnitt J.] läßt sich Di an Pr anreichern sowie in dem an Nd reichen Ausgangsgut [s. Verf. 3. unter α), S. 460] Sm von Nd teilweise trennen. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2827).

8. *Quecksilber(2)-Oxyd* fällt in Ggw. von $KMnO_4$ aus Chloridlsgg., die nicht zu arm an Ce sind, dieses zusammen mit Di in den höheren Wertigkeitsstufen, während Lanthan mit wenig Di in Lsg. bleibt. Man vermischt die von überschüssiger HCl freie Lsg. mit feuchtem frisch gefällten HgO, tropft verd. $KMnO_4$-Lsg. ein, solange sich die Lsg. noch entfärbt, läßt den hellbraunen Nd. (HgO, MnO_2, CeO_2, Di_2O_5) sich absetzen, wäscht durch Dekantieren, befreit von Hg durch Glühen, löst in HCl, dampft mit H_2SO_4 ab und fällt aus der Lsg. der Sulfate in k. W. Ce und Di durch Eintragen von K_2SO_4. Die lanthanhaltige Lsg. wird durch H_2S von Hg befreit und durch Oxalsäure ge-

fällt. Der Nd. ist noch nicht völlig frei von Didym. CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 410).

γ) **Erhitzen fester Salze.** — 1. Man schm. die *Nitrate* [s. a. unter b, γ), S. 435] einige Min. bei 400° bis 500°, jedoch nicht bis zur vollständigen Zers., übergießt den Rückstand mit h. W., kocht und läßt absetzen. Hierbei bleibt Didym als basisches Nitrat ungel., während Lanthan mit dem Rest des Di in Lsg. geht. Beide lassen sich durch dreimalige Wiederholung des Erhitzens trennen. Doch bleiben 5 bis 6% La_2O_3 im abgeschiedenen Di_2O_3. DAMOUR u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Bull. soc. chim.* [2] **2**, 339; *Compt. rend.* **59**, 270; *J. B.* **1864**, 703). Erst durch 12- bis 14-malige Wiederholung erhält man eine ziemlich didymfreie Lsg. von Lanthannitrat. CLEVE. Örtliche Überhitzung am Boden der Schale läßt sich nicht vermeiden. Zum Teil wird dieser Übelstand beim nachfolgenden Digerieren mit W. ausgeglichen. Doch bleibt sowohl in der Lsg. als auch im Nd. die Trennung unvollständig. Das W. vom Waschen des basischen Didymnitrats ist milchig. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 86). Man schm. die Nitrate, nachdem die aus Orthit erhaltenen schon mit der sechsfachen Menge KNO_3 geschm. [S. 435] und die Lsg. mit K_2SO_4 [S. 415] behandelt worden ist, in einem Platintiegel, der mit 1 bis 2 cm Zwischenraum in einem Porzellantiegel steht, bis zum Auftreten von Kristallblättchen an der Oberfläche der Schmelze, gießt in eine Platinschale, löst mit W. und behandelt das Filtrat vom basischen Nitrat ebenso. Das abgeschiedene La wird von geringen Mengen Di durch fraktionierte Kristallisation als schwerer l. Ammoniumlanthannitrat getrennt. In Lsg. bleiben Di, Sm, Gd, Tb. A. BETTENDORFF (*Ann.* **256**, 159; *C.-B.* **1890** I, 707). — Di wird so nicht gespalten (ebenso wenig wie durch Verf. 2.). MARIGNAC.

Man bringt die nach DEBRAY [S. 435] zers. Monazit-Nitrate nach der Behandlung mit W. nochmals bei 350° bis 360° zum ruhigen Fluß, um die letzten Reste Ce zu entfernen, löst, filtriert, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 400° bis 420°, wobei 5 Fraktionen mit etwa dem At.-Gew. 142 erhalten werden, und auf 430° bis 460° zur Erzeugung von 3 Fraktionen mit dem At.-Gew. 139 bis 138. Die Fraktionen dieser ersten Reihe werden weiter mit der 5fachen Menge KNO_3 zerlegt, und zwar die Fraktionen 1 bis 3 bei 400° bis 420° in 6 Fraktionen mit dem At.-Gew. über 140 und einen nicht zers. Anteil, die Fraktionen 4 und 5 bei 400° bis 430° in 4 Fraktionen mit dem At.-Gew. gegen 142 und eine mit 138, die Fraktionen 6 bis 8 zwischen 410° und 430° in 3 Fraktionen mit dem ungefähren At.-Gew. 141 und zwischen 430° bis 460° in 4 mit dem At.-Gew. 139 bis 138. Aus den Fraktionen mit dem At.-Gew. 142 bis 143 dieser 2. Reihe erzeugt man 4 Fraktionen mit dem At.-Gew. 142.5 bis 143 und einen unzers. Anteil mit 141.6, aus den ersten der 3. Reihe bei 400° bis 420° als 4. Reihe 2 Fraktionen mit dem At.-Gew. etwa 143, wodurch anscheinend das Ende der Trennungen erreicht ist. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1143). Das Verf. ist zur schnellen Entfernung des Di bis auf Spuren und zum Nachweis des La, aber nicht zur Darst. von äußerst reinen La-Verbb. geeignet. Wiederholt man nämlich das mehrtägige Schm. bei 460° dreimal, indem man jedesmal mit W. aufnimmt, filtriert, mit NH_3 fällt und in HNO_3 löst, so zeigt eine 10 cm dicke gesättigte Lsg. spektroskopisch noch Spuren von Di an, während dessen Banden in der verhältnismäßig verd. Lsg. schon nach dem ersten Schmelzen nicht mehr zu sehen sind. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 225). — Man mischt die Nitrate mit der vierfachen Menge Na_2CO_3, glüht, solange noch eine Veränderung eintritt, wäscht das Pulver mit W. und behandelt es dann mit HNO_3 von D. 1.12, wobei die rotbraune Farbe immer dunkler wird. In Lsg. geht allein Lanthan. Spuren davon finden sich noch im

zurückbleibenden Di, sodaß das Verf. öfter wiederholt werden muß. BRAUELL (*Dissert.*, 18).

2. Die fraktionierte Dest. der *Chloride* ist vielleicht verwendbar, O. PETTERSON (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 1), läßt sich nicht durchführen. W. NERNST u. E. H. RIESENFELD (*Ber.* **36**, (1903) 2093). In Weißglut wurde eine merkliche Trennung nicht erzielt. Die Chloride der Ceritgruppe scheinen im allgemeinen schwerer flüchtig zu sein als die der Gadolinit-Gruppe; unter jenen $DiCl_3$ oder $NdCl_3$, unter diesen YCl_3 am leichtesten. PETTERSSON (7). — Die B.-Tempp. der Chloride aus den Oxyden und CCl_4 weisen keine Gesetzmäßigkeiten auf. [S. Abschnitt K, d).] CAMBOULIVES. — Beim Sublimieren in Weißglut bleibt ein Gemenge von Oxychloriden und Oxyden zurück, dessen At.-Gew. oft beträchtlich von dem des Ausgangsguts abweicht. Die Darst. größerer Mengen bietet aber besondere Schwierigkeiten. PETTERSSON (8). — Zersetzt man $DiCl_3$ durch Erhitzen teilweise, nimmt mit W. auf und wiederholt dies oft, so geben die unl. Rückstände keine Anzeichen einer Spaltung des Didyms. C. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 176; *J. prakt. Chem.* **59**, (1853) 403).

c²) Besondere und vereinigte Verfahren.

Reindarstellung der Einzelverbindungen.

Verschiedene Angaben wurden schon im Abschnitt c¹) gemacht. Andere Vorschriften zur Verarbeitung bestimmter Mineralien, die auch Ytteritelemente enthalten, folgen im Abschnitt J.

α) **Lanthan.** — Die letzte Reinigung erfolgt wohl am besten nach HOPKINS u. KREMERS [S. 478]. — Man erhält La frei von Di durch fraktioniertes Krist. des Sulfats [Verf. 7. unter c¹, α), S. 464], MOSANDER und andere; durch das K-Doppelcarbonat [Verf. 12ᵃ. unter c¹, α), S. 467], HILLER, MEYER; rein durch Fraktionieren der an Pr reichen Äthylsulfate in den Endfraktionen. URBAIN. Ungeeignet. VON SCHÉELE. [Näheres bei Verf. 17. unter H, c¹, α), S. 469.] Das fraktionierte Krist. der m-Nitrobenzolsulfonate [S. 423 u. 469] und das des Bromats [S. 467] mögen befriedigende Ergebnisse liefern; aber das des NH_4-Doppelnitrats ist das beste allgemeine Verf. [S. a. weiter unten.] JAMES (II, 763).

Reines La ergibt die Fällung mit NH_3 in Ggw. von NH_4Cl oder anderen Zusätzen, am besten $Cd(NO_3)_2$ [Verf. 2ᵇ. unter c¹, β), S. 472], PRANDTL u. RAUCHENBERGER, PRANDTL u. LÖSCH; die mit MgO [Verf. 4. unter c¹, β), S. 473], ROELIG (*Dissert.*, 45), MUTHMANN u. RÖLIG, HILLER; fast reines das Oxydverf. [Verf. 5. unter c¹, β), S. 474]. AUER VON WELSBACH und andere. Ebenso gute Ergebnisse liefert das fraktionierte Fällen der Nitratlsg. mit NaOH [Verf. 3. unter c¹, β)]. DROSSBACH (2453). Bequemer als das Oxydverf. zur Darst. größerer Mengen reiner La-Salze ist die Fällung mit MgO. MUTHMANN u. RÖLIG. Fraktioniertes Ausziehen des Oxyds mit $(NH_4)NO_3$. B. BRAUNER (*Monatsh.* **3**, (1882) 486); BAUER (*Dissert., Freiburg* **1884**). [Vgl. S. 475.]

Man setzt zur Nitratlsg. von La, Di, Ytteritmetallen und etwas Ce die nach $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ ber. Menge $(NH_4)NO_3$, krist. [S. 459] aus neutraler Lsg., fraktioniert (schon nach 8 Kristt. sind größere Mengen, nach 14 Tagen mehrere kg La_2O_3 aus 27 kg Ausgangsgut zu gewinnen), bis auch die stärksten Lsgg. frei von Absorptionsbanden sind, und entfernt Ce durch Fällen mit Oxalsäure, Lösen in HNO_3 und zweimal wiederholtes Schm. des Nitrats für sich oder nach Mischen mit $(K,Na)NO_3$ [S. 476]. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 410). Hieran schließt sich noch fraktioniertes Fällen mit KOH. B. BRAUNER u. F. PAVLIČEK (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 63). Dem Krist. der NH_4-Doppelnitrate in Ggw. von Ce folgt ein mehrfaches Umkrist. des Oxalats aus HNO_3 [S. 468]. Im La sind dann Pr, Nd und Ce spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 190). — Fraktioniertes Fällen der HCl-Lsg. der Hydroxyde mit H_2SO_4 und A., Lösen dieses Nd. und Wiederfällen mit NH_3 führt zu reinem $La(OH)_3$, wenn vorher folgendermaßen verfahren ist: Man schm. Cerit in einem Windofen mit dem gleichen Gew. NaOH, scheidet SiO_2 durch HCl ab, entfernt Pb und Cu durch H_2S, fällt die seltenen Erdmetalle durch Oxalsäure, verglüht, löst in HCl, setzt überschüssiges NaOH zu und sättigt mit Cl, fällt im Filtrat vom CeO_2 die Oxalate, verwandelt in Nitrate, zers. teilweise durch Schmelzen unter Rotglut, löst den unzers. Anteil (La) in W., fällt mit NH_3, löst in HCl und verfährt wie im Anfang angegeben.

Die Lsg. der basischen Nitrate liefert durch Fällen mit K_2SO_4, Niederschlagen des Filtrats mit NH_3, Lösen, Fällen als Oxalat und Verglühen reines Y_2O_3. J. H. POLLOK u. A. G. G. LEONARD (*Sci. Proc. Dublin* **11**, 257; *J. Soc. Chem. Ind.* **27**, (1908) 832).

Man oxydiert in der durch Krist. von $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ [S. 430] erhaltenen La-Fraktion (1), die noch Ce und Pr enthält, entweder *Cerium* durch Elektrolyse und scheidet den größten Teil als Magnesiumcerinitrat [Verf. 4. unter b, ζ), S. 454], den Rest später durch $KMnO_4$ und Na_2CO_3 oder, wenn wenig Ce vorhanden ist, am besten durch letztere allein [Verf. 6. unter b, δ), S. 440] ab. Im letzteren Falle trägt man die Lsg. der ber. Mengen (1 Mol. $KMnO_4$ und $4Na_2CO_3$ auf $3Ce(NO_3)_3$) in die k. neutrale Lsg. unter Rühren ein, nutscht ab, entfärbt durch einige Tropfen H_2O_2, rührt etwas Magnesia alba ein und krist., wobei der dunkelbraune Mn-Schlamm gelegentlich abgenutscht wird, bis das am schwersten l. La-Doppelsalz, das sich außerordentlich schnell abscheidet, in k. konz. Lsg. und 30 cm langer Schicht keine Absorption mehr zeigt. Die ll. Fraktionen enthalten reichlich Pr und Nd, die frei von Sm und Ytteritoxyden sind. Die Mittelfraktionen sind sehr lanthanreich. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 9). — Reinigen von Spuren Ce durch Einleiten von CO_2 in die Aufschwemmung der Hydroxyde in Alkalicarbonatlsg. [Verf. 4. unter H, b, β), S. 434].

Zur Trennung von den letzten Resten *Praseodym* dient am besten fraktionierte Krist. der Salze $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ [S. 458] aus W., das 10% des Salzes an HNO_3 enthält. Man löst die Oxyde in $^3/_5$ einer bestimmten Menge HNO_3, neutralisiert die übrigen $^2/_5$ durch NH_3, mischt, filtriert, dampft ein, bis sich beim Blasen auf die Fl.-Oberfläche kleine Kristalle bilden, spritzt etwas W. auf, läßt 24 Stdn. krist., fraktioniert wie bei den Mg-Doppelnitraten [S. 462], bis das La-Salz (bald) völlig farblos wird und seine gesättigte Lsg. selbst in sehr dicken Schichten kein Absorptionsspektrum des Pr gibt (Ce und Pr reichern sich in den löslichen Anteilen an), löst in W., säuert an, fällt durch Oxalsäure, behandelt mit einem kleinen Überschuß an H_2SO_4, raucht diesen vorsichtig fast vollkommen ab, pulvert, löst in W. von etwa 1° unter schnellem Rühren bis zur Sättigung, filtriert, erwärmt im Wssb. allmählich auf 32°, bringt die feste M. auf einen Büchner-Trichter, wäscht mit h. W., (fällt wenige g aus der Lsg. durch Oxalsäure), macht $La_2(SO_4)_3,9H_2O$ wasserfrei und wiederholt die Sulfat-Methode. Aus dem Salz erhält man ein schönes weißes Oxyd. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 988 [I]; **34**, (1912) 762 [II]). — Das Mg-Doppelnitrat, das von Ce nach Verf. 11. unter H, b, δ) [S. 446] befreit ist und noch etwas Pr enthalten kann, löst man in W., fällt mit Oxalsäure, glüht, verwandelt in NH_4-Doppelnitrat und krist. oft aus HNO_3 enthaltendem W. um. Die am wenigsten l. Kristalle sind vollständig farblos. C. JAMES u. A. J. Grant (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 44). Die bei der Trennung von Sm [S. 462 u. c², δ)] fallenden unl. Mg-Doppelnitrat-Fraktionen, die La mit etwas Pr enthalten, verwandelt man in die NH_4-Doppelnitrate, krist. vielfach um, bis die konz. 10 cm dicke Lsg. keine Absorptionsbanden mehr zeigt, fällt die h. Lösung mit Oxalsäure in Ggw. freier HNO_3, wäscht, trocknet, verglüht, löst wieder in HNO_3 und wiederholt die Oxalatfällung zweimal. (Verss. von E. WICHERS und E. W. ENGLE.) B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 341). — Ist Pr neben Ce zugegen, so krist. man die Mg-Doppelnitrate, nachdem Ce^{IV} durch H_2O_2 in Ce^{III} verwandelt ist, verwirft die am leichtesten l. Fraktionen (Pr), krist. die an Ce angereicherten schwerst-l., fraktioniert weiter, sammelt die leichtest-l., krist. sie weiter, scheidet jetzt wieder die leichtest-l. Fraktion aus und bildet

noch drei Krist.-Reihen. Schließlich wird Ce durch Zutropfen einer Lsg. von 1 Mol. $KMnO_4$ und 4 Mol. Na_2CO_3 bis zur Rotfärbung entfernt. B. MÜLLER (*Unterss. über die quant. Best. einiger seltener Erden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**, 4). — Zur Entfernung der letzten Reste Di aus La-Verbb. des Handels ist die Fällung als $K_2La_2(CO_3)_4,12H_2O$ [Verf. 12a. unter c¹, α), S. 467] besonders gut geeignet. MEYER.

Zirkonium und *Thorium* sind aus den Lsgg. durch Fällen mit Anilin, Xylidin oder Chinolin zu entfernen. A. MAC M. JEFFERSON (*Thesis* **1901**; *J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1902) 540, 541, 544, 546, 551, 557, 558, 560). *Eisen* enthält das Oxyd, das aus der durch vielmaliges fraktionieres Krist. des NH_4-Doppelnitrats in HNO_3-Lsg. sich ergebenden Verb. gewonnen ist. Man löst in möglichst wenig HCl, oxydiert, neutral. das Filtrat mit NH_3 und bläst durch Dampf so lange verd. NH_3 ein, bis im Filtrat kein Fe mehr nachweisbar ist. Das $Fe(OH)_3$ reißt nur sehr wenig La mit nieder. K. KRAFT (*Unterss. über das Ce u. das La, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1903**, 6). — Aus der von Ce und Pr [s. oben] befreiten Lsg. entfernt man *Magnesium* durch Fällen des La aus schwach saurer Lsg. mit Oxalsäure, Verglühen, Lösen in HNO_3 und drei- bis viermaliges Fällen mit NH_3 in Ggw. von NH_4-Salzen, *Platin* durch Einleiten von H_2S (3 Stdn.) in die schwach saure h. Nitratlsg. MÜLLER (5).

β) **Praseodym.** — Man krist. die NH_4-Doppelnitrate aus h. konz. Lsg. [Verf. 2. unter c¹, α), S. 457]. AUER VON WELSBACH und andere. Dies ist eins der schnellsten und wirksamsten Verff. zur Befreiung von La, Ce, Nd und Sm. G. P. BAXTER u. O. J. STEWART (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 518); *Proc. Am. Acad.* **50**, (1915) 171; *Z. anorg. Chem.* **92**, (1915) 171). An die Krist. des $(NH_4)_2R(NO_3)_5, 4H_2O$ aus verd. HNO_3 schließt sich die des Nitrats aus konz. HNO_3. [Verf. 2a. unter c¹, α), S. 460.] BAXTER u. CHAPIN. Das fraktionierte Krist. der m-Nitrobenzolsulfonate ist, wie beim Nd, geeignet. O. HOLMBERG (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 116). [S. aber S. 477.] — Ungeeignet sind die Krist. der Alaune, der Chloride durch Sättigen der konz. Lsg. mit HCl-Gas, Digerieren der Hydroxyde in konz. Alkalilsgg., Fällen mit Alkalihydroxyden, HFl, KJO_3, Formaldehyd, Schm. mit Na_2O_3 und Kaliumpyrosulfat. Ch. BASKERVILLE u. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 46, 53).

Man entfernt *Cerium* aus der durch Krist. von $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ [S. 430] erhaltenen Pr-Fraktion (2), die 20.31% Pr_2O_3 mit wenig Nd_2O_3 und La_2O_3, 1.38 Ce und 8.06 MgO aufweist, durch $KMnO_4$ und Na_2CO_3 [Verf. 6. unter b, δ), S. 441], verfährt weiter wie unter α) zur Kristallisation von $Mg_3R_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$, wobei die wl. lanthanreichen Fraktionen fortwährend ausgeschieden werden und aus den ll. neodymreichen das Pr besonders heraus fraktioniert wird. Man arbeitet (mühsam), bis in einem 2 cm weiten Reagenzglase die gelben und grünen Nd-Banden mit dem Spektroskop nicht mehr zu erkennen sind, und das Absorptions- und Funkenspektrum des aus der Verb. dargestellten $PrCl_3$ (in 10%ig. Lsg. und 1 cm dicker Schicht), wenn man es unter das des Nd photographiert, kein Nd mehr zeigt (während die stärksten La-Linien noch eben angedeutet waren). So erhält man mindestens 99%ig. Pr. MUTHMANN u. WEISS (10). — Liegt neben viel Ce und Pr wenig Nd und La vor, und ist Ce durch die $KMnO_4$-Methode [S. 440] entfernt, so beseitigt man die letzten Spuren von La aus dem durch Glühen des Oxalats erhaltenen Praseodymperoxyd durch Lösen in HNO_3 und fraktioniertes Kristallisieren der Nitrate, wobei man nicht zu weit eindampfen darf, damit genug W. zur B. der krist. Nitrathydrate vorhanden ist. Sonst erhält man erst durch Zusatz von wenig W. eine Kristallisation. Dies Verf. ist bequemer als das Fraktionieren der Oxalate aus HNO_3. Das Nitrat des Pr krist. sehr leicht und ist viel weniger l. als das des La. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 205).

Man löst $(NH_4)_2Pr(NO_3)_5,4H_2O$, das nur kleine Mengen Nd, Ce und La enthält, in wenig HNO_3 enthaltendem W., dampft ein, bis Kristalle erscheinen, kühlt so weit ab, daß sich ein Teil des Doppelsalzes [1/15 bis 1/20] ausscheidet, verwirft diese an *Lanthan* angereicherten Kristalle, verdampft die stark mit

HNO_3 angesäuerte Lsg., bis beim Abkühlen $^2/_3$ der gesamten M. krist., verwirft die an *Neodym* angereicherte Mutterlauge, trennt das feste Salz wie vor durch fraktioniertes Krist. in 3 Teile, behandelt den mittleren ebenso und wiederholt dies 21 mal. Die mittlere Fraktion der letzten Krist. befreit man von Ca, Fe usw. durch sehr langsames Eingießen der viel HNO_3 enthaltenden h. verd. Lsg. in h. verd. Lsg. von Oxalsäure, die durch wiederholtes Krist. aus einem Gemisch von A. und Ae. gereinigt worden ist, unter heftigem Rühren. Der gewaschene Nd. enthielt nur noch 0.06% Nd. Zur Befreiung von *Cerium* glüht man das gereinigte Oxalat, löst Pr_4O_7 in HNO_3, verdampft den Säureüberschuß, gießt die Lsg. in sehr viel sd. W. und wiederholt dies, bis das W. nicht mehr im geringsten durch basisches Ceriumnitrat getrübt wird. Diese Lsg. dampft man ein, bildet mit $(NH_4)NO_3$ das Doppelsalz, krist. es aus sehr stark salpetersaurer Lsg. um und verfährt so noch mehrmals, bis die Spur La entfernt ist. Dann beseitigt man Ca, Fe usw., die wieder in die Lsg. gekommen sein können, durch Fällen des Oxalats in Ggw. von HNO_3 wie oben, wäscht dieses sehr sorgfältig und glüht. Das Pr_4O_7 enthielt nur eine Spur La, keine Spur Ce. H. C. Jones (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 349).

Pr, das als Mg-Doppelnitrat-Zwischenfraktion bei der Verarbeitung des Monazitsandes nach 6c. unter G. [S. 411] zwischen den rohen La- und rohen Nd-Verbb. und als löslicheres NH_4-Doppelnitrat bei der Reinigung des La [S. 478] erhalten wird, läßt sich vom La durch die NH_4-Doppelnitrate und vom Nd durch die Mn-Doppelnitrate trennen. C. James u. A. J. Grant (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 44).

Zur Entfernung der letzten Mengen *Lanthan* aus den an Pr reichsten $(NH_4)_2R(NO_3)_5$-Mittelfraktionen ist das $NaNO_3$-Doppelsalz, besser [auch R. J. Meyer] die schwere Löslichkeit des $Pr_2(C_2O_4)_3$ in verd. HNO_3 geeignet. Zur Erzeugung der Mittelfraktionen aus Monazit schließt man mit H_2SO_4 auf, fällt mit Oxalsäure, trocknet bei 100°, löst in konz. HNO_3, konz. stark und erhitzt so hoch, daß der größte Teil des Ce und fast das gesamte Th in Oxyde oder basische Nitrate übergehen, setzt die nach $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ ber. Menge $(NH_4)NO_3$ zu, bringt zum Krist. und führt dieses sehr oft fraktioniert aus, wobei man vorteilhaft, nachdem die größte Menge des La auskrist. ist, die neodymhaltigen Fraktionen mit $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$ impft [s. Verf. 2. unter c^1, α)]. C. von Schéele (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 315; *Om Praseodym, Akad. Afh., Uppsala* **1900**, 15 [III]). Man verd. die lanthanarme Nitrat-Lsg. mit W. und macht mit HNO_3 schwach sauer, erwärmt auf dem Wssb. und fällt mit w. konz. Oxalsäure-Lsg. Die Lsg. bleibt einen Augenblick klar, erfüllt sich dann aber sofort mit kristallinischem $Pr_2(C_2O_4)_3$, das sich in der Wärme schnell absetzt. Dieses wird so ziemlich bequem lanthanfrei erhalten, ohne daß man das Gut in mehr oder minder lanthanhaltige Fraktionen aufzuteilen braucht. Die überstehende farblose Fl. enthält nur eine ganz kleine Menge Oxyd. von Schéele (*Ber.* **32**, (1899) 416; III, 22). — Der bei der Reinigung des La [S. 478] erhaltene löslichere Anteil wird krist., bis sich keine farblosen Kristalle mehr abscheiden. Pr reichert sich mit ein wenig Ce in den löslicheren Fraktionen an (I). Geht man von den Mg-Doppelnitraten, die ein starkes Pr-Spektrum zeigen [S. 463], aus, so werden sie in die Mn-Verbb. [vgl. Lacombe auf S. 463] übergeführt, und diese aus HNO_3, D. 1.3, fraktioniert krist. Man fällt die angesäuerte Lsg. der Mg-Doppelnitrate durch Oxalsäure, wäscht die Oxalate, trocknet, glüht, löst in HNO_3, neutralisiert eine gleiche Menge HNO_3 durch $MnCO_3$, mischt, wobei etwa niederfallendes MnO_2 durch etwas w. Oxalsäure gel. wird, krist. fraktioniert, löst den am wenigsten l. Anteil, der keine Nd-Banden mehr gibt, in W., säuert an, fällt durch Oxalsäure, verfährt ebenso mit dem Anteil I [s. oben], vereinigt die beiden Oxalat-Mengen und befreit sie

von Ce durch Behandlung der Nitrat-Lsg. mit $KMnO_4$ und ein wenig Na_2CO_3 oder mit H_2O_2 in Ggw. von $NaC_2H_3O_2$ [vgl. Wyrouboff u. Verneuil (S. 437)] oder $Mg(C_2H_3O_2)_2$ [vgl. Meyer u. Koss (S. 437)]. Hierdurch fällt auch etwas Pr, so daß der Nd. weiter aufgearbeitet werden muß. Das Ce kann auch durch Kochen der neutralen Nitratlsg. mit $KBrO_3$ und $CaCO_3$ [S. 445] gefällt werden. Das schließlich erhaltene Pr_2O_3 muß blau sein. James (I, 988; II, 763).

Um $Pr_2(SO_4)_3$ möglichst von La (20 %) zu befreien, trägt man in die Nitrat-Lsg. vorsichtig MgO ein, bis sie gerade noch schwach grün ist, befreit den Nd. von Mg, verwandelt in Sulfat, löst dessen Anhydrid in Eiswasser, erwärmt auf 20°, entfernt die zuerst ausfallenden Kristalle von $La_2(SO_4)_4,9H_2O$ und wiederholt letztere Behandlung mindestens zweimal. H. Roelig (*Beiträge z. Kenntnis d. selt. Erden des Cerits*, *Dissert.*, *München* 1898, 38). — Eine La-haltige Pr-Verb. behandelt man mit $CeCl_3$, HgO und $KMnO_4$, wobei La in Lsg. bleibt, löst den Pr und Ce enthaltenden Nd. in verd. HNO_3, fällt als Oxalat, verglüht, bildet das Nitrat, schm. dieses zur Entfernung von Ce mit KNO_3 bei 300° bis 350° [S. 435] und zieht Pr mit W. aus. N. Orlow (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 115). — Man entfernt das La bis auf mindestens 20 % durch das $(NH_4)_2La(NO_3)_5,4H_2O$, verwandelt in das Hydroxyd, wäscht, sättigt damit konz. Citronensäurelsg. [s. a. Verf. 15. unter c[1], α), S. 468] durch Schütteln, filtriert, erhitzt nicht zu lange, filtriert den blaßgrünen Nd. ab und wäscht mit h. W. Bei fortgesetztem Erhitzen fällt auch La, danach Nd, dessen Hydroxyd etwa $^1/_{10}$ so l. wie $Pr(OH)_3$ ist. Ch. Baskerville u. J. W. Turrentine (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 49, 51). — Zur Befreiung von viel La ist die fraktionierte Krist. der Aethylsulfate, zweckmäßig in Verb. mit der der NH_4-Doppelnitrate, geeignet, Urbain; nicht von Schéele. [Weiteres bei Verf. 17. unter H, c[1], α), S. 469.]

Neodym [s. a. S. 480] ist durch die größere Löslichkeit des $K_2Nd(CO_3)_4,12H_2O$ in überschüssiger K_2CO_3-Lsg. [S. 467] zu entfernen. Durch 3 Fällungen beim Verd. der Lsgg. läßt sich ein mit wenig Ce, Nd und La verunreinigtes Pr vollständig von Ce und Nd befreien. Man verwandelt 30 g Oxyd (Peroxyd) in das Chlorid, tropft die Lsg. in 300 g w. 50 %ig. K_2CO_3-Lsg., die einige Tropfen H_2O_2 enthält, um Ce in ll. $Ce(CO_3)_2$ überzuführen, bringt die klare Lsg. durch W. auf 600 g, läßt stehen, bis das flockige Pr-Salz kristallinisch geworden ist, und krist. wiederholt um. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 94; *Abeggs' Handb. anorg. Chem.* III, **1**, 233). Sowohl das K_2CO_3-Verf. als auch die Krist. der Mg-Doppelnitrate liefert reine Verbb. erst nach vielhundertfachem Fraktionieren bei Ausgang von großen Mengen Rohprod. W. Hiller (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 32).

Th ist durch Fällen mit Anilin oder Xylidin, Ce durch das mit o-Toluidin aus den Lsgg. vollständig zu entfernen. A. Mac M. Jefferson (*Thesis* **1901**; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 544, 548, 552, 559, 562).

γ) **Neodym.** — Bei dem gebrochenen Konzentrieren der Dimethylphosphatlsgg. eines Y-Materials [s. S. 529] bleibt Nd in den ll. Anteilen. J. C. Morgan u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 15; *Chem. N.* **109**, (1914) 14). — Beim Krist. der Bromate scheidet sich Nd aus; Pr ist in der Mutterlauge. C. James (II). — Die Verff. zur Entfernung des La und Pr sind im besten Falle langwierig und schwierig, bis auf die Fraktionierung des Chlorids. Baskerville u. Stevenson (55).

Man krist. das Nitrat 158mal fraktioniert aus konz. HNO_3, wobei sich Pr schnell in den löslicheren Anteilen anreichert und scheidet sowohl die am wenigsten l. Fraktionen (Sm, Gd usw.) als auch die am leichtesten l. (Pr, Ce, La) aus. G. P. Baxter, W. H. Whitcomb, O. J. Stewart u. H. C. Chapin (*J. Am.*

Chem. Soc. **38**, (1916) 302). — Geeignet ist eine Abänderung des Verf. von AUER VON WELSBACH durch Krist. der NH_4-Doppelnitrate. M. ESPOSITO (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 64). Man entfernt den größeren Teil des La und Pr durch Krist. der NH_4-Doppelnitrate nach AUER VON WELSBACH [S. 458], scheidet die letzten Spuren La sowie Sm aus der Nitratlsg. durch fraktioniertes Fällen mit verd. NH_3, nach CLEVE [S. 471], wozu reichlich Gut vorhanden sein muß, aus und beseitigt das Pr durch Umkrist. des Sulfats nach MUTHMANN u. RÖLIG [S. 464]. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 417).

Man krist. die reichlich Nd enthaltenden Anteile der Mg-Doppelnitrate [Gruppe 3. auf S. 463] noch wenige Male, bis die Fl., namentlich bei Verd. mit W., schön bläulich-lilafarben wird und im Spektrum die Absorptionsbanden im Blau klar auftreten. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 989). Man krist. das Mg-Doppelnitrat, das bei der Verarbeitung von Monazitsand nach 5b. unter G. [S. 411] als mittlerer Anteil erhalten worden ist. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 45). Durch einige hundert Fraktionierungen von mehreren kg eines viel Nd enthaltenden Guts [s. a. unter δ)] erhält man sehr reine Mittelfraktionen. (Verss. von E. W. ENGLE.) R. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 342). Man krist. die nach dem $Mg_3R_2(NO_3)_{12}$-Verf. [H, a, β), S. 430] erhaltene Nd-Fraktion (4) weiter (wobei die ll. Fraktionen nur noch sehr wenig Material, in dem Sm zu erkennen ist, liefern), bis die wl. Fraktionen keine Pr-Linien mehr im Absorptionsspektrum liefern, stellt vom ll. Ende aus eine Unterfraktion dar, die schon sehr rein ist, und fraktioniert diese weiter, wobei auf der wl. Seite Verbb. mit Spuren von Pr, auf der ll. solche mit vielleicht kleinen Mengen Sm und Ytteritelementen ausgeschieden werden, während der Rest schätzungsweise 99.5 %ig. Nd_2O_3 enthält. Farbe rein graublau. Das Funkenspektrum zeigt keine Linien des La, das Absorptionspektrum keine Banden des Pr, Sm, Er und Ho. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 12). Die an Nd angereicherten Mittelfraktionen der Mg-Doppelnitrate liefern durch folgende Trennung der Oxalate und Sulfate nahezu reine Nd-Verbb. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 192).

Ebensogut, wenn nicht besser als die Mg-Doppelnitrate werden die Mn-Doppelnitrate weiter fraktioniert, bis die Lsg. nach Verdünnen schön bläulich und das Nd_2O_3 blau ist. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 764 [II]). — Reine Nd-Verbb. erhält man aus Xenotim durch die Mn- und Zn-Doppelnitrate unter Impfen mit $Mn_3Bi_2(NO_3)_{12}$ und $Zn_3Bi_2(NO_3)_{12}$ [S. 463]. GRÜNKRAUT.

Zur Reindarst. eignet sich das m-Nitrobenzolsulfonat [Verf. 18. unter c¹, α), S. 469]. HOLMBERG. [S. a. GARNIER weiter unten.] Die Scheidung von Tb aus einem Formiatgemisch durch K_2SO_4 nach URBAIN siehe S. 415.

Spuren *Cerium* lassen sich aus Nd lösen durch Eintragen seiner konz. Lsg. in gesättigte $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., die einige Tropfen H_2O_2 enthält, und längeres Schütteln. Mit dem Ce bleibt wenig Nd in Lsg. W. HILLER (*Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 73). [S. a. das Kaliumceripercarbonat-Verf. von JOB im Abschnitt b), S. 434.]

Lanthan kann vollständig entfernt werden durch fraktioniertes Fällen der $NdCl_3$-Lsg. mit HCl-Gas [Verf. von L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 421) für die Ytteritgruppe; s. S. 521], durch das fast reines Nd (Spur Sm) in den letzten Kristallen erhalten wird, während La (mit Nd und etwas Pr) in die Endlaugen geht. Man fällt $(NH_4)_2Nd(NO_3)_5$-Lsg. mit NH_3, wäscht, trocknet, glüht in Pt-Schalen über starken Bunsenbrennern,

pulvert im Achatmörser, trägt in w. konz. HCl ein, filtriert von einer kleinen Menge grauen Pt-haltigen Rückstandes, dampft bis zur beginnenden Krist. ein, löst die beim Abkühlen reichlich ausgeschiedenen gelbbraunen Kristalle in W., sättigt die konz. Lsg. mit HCl-Gas, bis sich keine Kristalle mehr ausscheiden, wäscht mit konz. HCl, stellt von neuem eine konz. Lsg. her, fällt mit HCl-Gas und fraktioniert so siebenmal. Unmittelbares Verglühen des $(NH_4)_2Nd(NO_3)_5$ greift das Pt zu sehr an, das in die HCl-Lsg. geht. So kann aus 8 kg Doppelsalz in einer Woche 1 kg La-freies Nd_2O_3 erhalten werden, das nur Spuren von Pr aufweist. CH. BASKERVILLE u. R. STEVENSON (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 56, 59). Die Fraktionierung der Chloride erfolgt langsamer als die der Nitrate und (MH_4)-Doppelnitrate. BAXTER, WHITCOMB, STEWART u. CHRAPIN. — Zur letzten Reinigung des Nd vom La scheint sich Umkrist. der Oxalate aus HNO_3 gut zu eignen, da das Nd-Salz wohl am wenigsten l. ist. VON SCHÉELE. — Die teilweise Zers. der NH_4-Doppelnitrate durch Schm. ist langwierig und entfernt in 23 Fraktionen nur den größten Teil des La, das Pr nicht. BASKERVILLE u. STEVENSON (56).

Hat man aus einem Material, daß neben viel Nd eine Spur Ce, wenig *Praseodym* und Sm, sowie Spuren der übrigen Erdmetalle enthält, durch fortgesetzte Kristallisation der Mg-Doppelnitrate Sm und sämtliches Ce entfernt und setzt man zu den löslichsten Anteilen wieder Magnesiumceronitrat [S. 462], so erhält man ein von Pr völlig freies Prod., das nach Entfernung der geringen Mengen Ce und zweimalige Fällung als Oxalat rein hellblaues Nd_2O_3 mit violettem Schimmer liefert. Es zeigt bei λ 481 ein nur bei schwacher Dispersion gut sichtbares feines, auch in den leichter l., schon stark Sm-haltigen Fraktionen erkennbares Streifchen. Die Pr-Bande λ 444 fehlt völlig. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 206).

Vom Pr läßt sich Nd trennen durch oft wiederholtes Krist. der Sulfate, W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1731) [s. a. VON SCHÉELE, S. 482], durch Krist. des K-Doppelsulfats, das in W. leichter l. ist als das Pr-Salz. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **126**, (1898) 900; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 384). La wird durch eine praktisch beschränkte Reihe von Kristt. nicht entfernt. CH. BASKERVILLE u. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 51). — Man löst Nd_2O_3, das nur etwas Pr und Sm enthält, in wss. m-Nitrobenzolsulfosäure, konz. bis zum Erscheinen einer Kristallhaut, läßt krist., saugt den ersten Anschuß ab, stellt aus der Mutterlauge ebenso, unter Abkühlen der letzten Fraktion auf 0^0, noch 5 Anschüsse her und fraktioniert die 6 Proben nach HOLMBERG [Verf. 18. unter c^1, α), S. 469]. Von den 15 Fraktionen sind 4., 5. und 6. am reichsten an Nd, 4. (At.-Gew. 144.6) gut von Sm befreit, 5. und 6. (At.-Gew. 144.4) besonders rein von Pr. CH. GARNIER (*Arch. phys. nat.* [4] **40**, (1915) 99).

Etwas Pr und viel Ytteritelemente, die nach Entfernung des Ce, teilweiser Abscheidung des La und Pr als NH_4-Doppelnitrate und vollständiger Beseitigung des La nach Bunsens Sulfatverf. zurückgeblieben sind, werden nach Verss. von R. BÖHM und L. WEISS zum allergrößten Teil herausgebracht durch das Chromat-Verf. [Verf. 31. im Abschnitt G., S. 425]. Man reichert das Nd in den Mittelfraktionen an, bis es fast kein Pr mehr enthält und entfernt dann die nicht unbedeutenden Mengen Gd, Y, Er und Tb durch die K-Doppelsulfate [Verf. 8. im Abschnitt G., S. 414], weiter durch Fällen der Oxalate aus stark salzsaurer Lsg., wobei die farblosen Ytteritverbb. gel. bleiben, achtmaliges Fraktionieren mit sehr verd. NH_3, wobei der Reihe nach farblose Yttererden, Tb, Er, Sm, Nd und Pr fallen, Vereinigung der gleiches Spektrum zeigenden unter den 79 Fraktionen und Aufteilung einer kleinen Menge durch Nitratabtreibung in 13 Anteile. Die erste und letzte Fraktion sind gleich. Das Nd_2O_3 in rein graublau,

ohne einen Stich ins Gelbe oder Rote (Abwesenheit von schweren Yttererden und Pr). Im Spektrum tritt λ 468.9 außerordentlich scharf und deutlich hervor. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 268).

Wenig *Samarium* in den Gadolinitendfraktionen eines Monazits (der nach dem Chromatverf. verarbeitet worden ist), das nach Fällen mit K_2SO_4 (in konz. Lsg. und in Kristallen, in der Ruhe) in dem ungel. Teil (viel Nd) verbleibt, wird durch fraktioniertes Fällen mit NH_3 bis auf geringe Mengen beseitigt. R. MARC (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 131).

Zr und Th sind durch Fällen mit Chinolin zu entfernen. A. MAC M. JEFFERSON (*Thesis* **1901**; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1903) 543, 546, 554, 555, 556). [Vgl. S. 394.] Zur Reinigung namentlich von Alkalimetallen und Fe fällt man in stark salz- oder salpetersaurer h. Lsg. mit Oxalsäure und glüht in einem gut schließenden Porzellantiegel (damit die Flammengase nicht zutreten) vor dem Gebläse. H. HERAMHOF (*Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**); W. MUTHMANN, L. WEISS u. H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 148).

δ) **Samarium.** — Man trennt Sm vom Decipium durch Fällen mit Na_2SO_4, DELAFONTAINE (*Compt. rend.* **93**, (1881) 63), von Tb usw. durch K_2SO_4 nach vorheriger Abscheidung des Di durch Fraktionieren mit NH_3, P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **40**, (1883) Nr. 7, 18; *J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 362; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 53); durch fraktioniertes Schm. des Nitrats. Die von Ce und La freie konz. Nitrat-Lsg. aus Orthit [s. S. 476] mit RO = 118.0 bis 119.5 bleibt beim Vermischen mit konz. wss. K_2SO_4 (bei Ggw. von festem K_2SO_4) oft Tage lang klar und scheidet erst dann schwefelgelbe durchsichtige Kriställchen von vorwiegend Kaliumsamariumsulfat (RO = 116.3 bis 116.49) aus. Nachdem in HCl enthaltendem W. gel., mit Oxalsäure gefällt, der Nd. geglüht und ausgewaschen ist, wird fast das weiße Oxyd in Nitrat übergeführt und die Fällung mit K_2SO_4 wiederholt. Zur völligen Reinigung des Sm wird die Nitrat-Lsg. oft mit NH_3 gefällt. Dabei wurde neben Tb und Gd eine fast weiße Erde, RO = 115.1, erhalten. A. BETTENDORFF (*Ann.* **263**, 164; *J. B.* **1891**, 502; *C.-B.* **1891** II, 247). — So werden reine Verbb. nicht gewonnen. PETERS.

Die bei der Verarbeitung eines Sm-Gd-Guts nach dem Nitrobenzolsulfosäure-Verf. [Verf. 27 im Abschnitt G., S. 424] erhaltenen Fraktionen 53 und 54 und die Kristt. 55 bis 60 und 67 bis 76 sind zur Darst. des Sm geeignet. Wird z. B. das aus den beiden ersten Fraktionen erhaltene Oxyd, das durch etwas Terbine gefärbt ist und Ytteritmetalle enthält, in Nitrat übergeführt, die Lsg. wiederholt (7 mal) mit K_2SO_4 gefällt, bis die gesättigte Sulfat-Lsg. durch NH_3 nur noch in Spuren gefällt wird, so erhält man 4 g fast weißes Sm_2O_2 vom At.-Gew. 150. O. HOLMBERG (*Om framställning af ren Neodymoxid och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta Jordarter, Akad. Affh., Uppsala* **1906**, 104; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 126).

Gewöhnlich werden die Magnesiumdoppelnitrate in neutraler oder (besonders) saurer Lsg. fraktioniert krist., zweckmäßig unter Zwischenfügung von Magnesiumwismutnitrat. — Die Trennung vom Nd durch die Mg-Doppelnitrate [Verf. 3 unter c[1], α), S. 462] ist (abgesehen von der des Ce) bei Abwesenheit größerer Mengen von ll. Erdmetall-Verbb. wohl die eleganteste und leichteste auf diesem Gebiet. Das Doppelnitrat krist. um so leichter, je weniger Gd (und Eu) das Sm enthält. La muß vorher durch Krist. als Mg-Doppelnitrat oder durch eines der auf verschiedener Basizität beruhenden Verff. entfernt sein. W. FEIT u. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 207, 208, 210).

Die nach dem $Mg_3R_2(NO_3)_{12}$-Verf. [S. 430] erhaltene Sm-Fraktion (5) mit Sm, Nd und den Ytteritelementen kann nicht mehr systematisch weiter fraktioniert werden, weil die Löslichkeit des Doppelsalzes zu groß geworden ist. Höchstens kann man, solange die Fll. noch ziemlich viel Nd enthalten, durch Zusatz von HNO_3 die Löslichkeit verringern. Besser: Die Fraktion wird in neutraler Lsg. eingedampft, bis ein Tropfen am Glasstabe erstarrt, sofort auf Eis gestellt, stark gerührt und

durch eine vorgewärmte Nutsche abgesaugt, sobald sich reichlich Kristalle abgeschieden haben, die Mutterlauge aber noch dünnfl. ist. Man verfährt mit den so erhaltenen Fraktionen auf gleiche Weise und zerlegt jede der nun entstandenen vier wieder in zwei Teile, krist. weiter, bis das Vol. der gesättigten Lsgg. etwa 100 ccm beträgt, spült sie in ein Becherglas und stellt zur Seite. Von den aus der fünften Grundfraktion beim ersten Krist. erhaltenen 43 Einzelfraktionen gießt man die Fl. mit ziemlich übereinstimmenden Absorptionsspektren zusammen und zieht jede der so erhaltenen sieben Anteile in der beschriebenen Weise in Einzelfraktionen auseinander. Wäscht man auf der Nutsche vorsichtig mit kleinen Mengen W. oder noch besser konz. $Mg(NO_3)_2$-Lsg., so bleibt das *Neodym*-Doppelsalz vollständig zurück, während $Sm(NO_3)_3$ mit etwas $Mg(NO_3)_2$ fast gänzlich in die Mutterlauge geht. Behandelt man die auf die beschriebene Weise gewonnenen etwa 400 Kristallanschüsse in 50 Krist.-Reihen, so gelangt man zu reinem Sm_2O_3 (blaßgelb, Oxalat kaum wahrnehmbar gelbstichig, At.-Gew. 151.39), während die ziemlich beträchtliche Mengen von Er und Ytteritmetallen enthaltenden Zwischenprodd. beiseite gestellt und dann auf Grund der noch leichteren Löslichkeit ihrer Mg-Doppelnitrate von Sm auf die angegebene Weise in verhältnismäßig kurzer Zeit (zwei Wochen) befreit werden. W. Muthmann u. L. Weiss (*Ann.* **331**, (1904) 12).

Aus käuflichem $Di(OH_3)$, den aus Gadolinit, Euxenit und Ytterspat stammenden Ceritoxyden und den bei Verarbeitung von Monazit gewonnenen löslicheren K-Doppelsulfaten hergestellte Mg-Doppelnitrate [vgl. die Löslichkeit auf S. 411] werden fraktioniert, bis die Mutterlaugen die Banden des Sm, Er oder Ho zeigen. Nun verdünnt man sie, entfernt [vgl. S. 411] mit Oxalsäure Fe, Al und andere die Krist. störende Verunreinigungen, verwirft nach weiterem Fraktionieren die Kristalle (blasse mit La, Ce, Pr und Nd, sowie fast reines Nd-Salz), fällt die Mutterlaugen (hauptsächlich Sm, Gd, Y) mit Oxalsäure, verglüht, löst in HNO_3, neutralisiert etwa $^2/_3$ der hierzu erforderlichen Menge mit MgO, mischt und fraktioniert aus verd. HNO_3 (1 : 2) weiter. Man erhält bald Mutterlaugen, die spektrokopisch frei von Sm sind, dagegen Dy, Ho, Er aufweisen, dann weniger l., durch Nd rötlich gefärbte Fraktionen neben Mutterlaugen, in denen Ho und Dy gegenüber Er angereichert sind, später ein Sm-Salz mit wenig Nd, Eu und Gd, aus diesem in den drei am wenigsten l. Fraktionen nur noch durch Nd verunreinigtes Sm und schließlich von Nd und Eu spektroskopisch freies, das zweimal in Oxalat, Oxyd und Chlorid verwandelt wird. O. J. Stewart u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2605).

Krist. man die Mg-Doppelnitrate von Sm und Nd aus konz. HNO_3, D. 1.3, so bleibt das Sm-Salz in Lsg. E. Demarçay (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1185. Die Trennung wird erleichtert durch Zusatz von $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}$ [S. 412], in dessen Lsg. die Mg-Doppelnitrate der dem Sm vorangehenden seltenen Erdmetalle unl. sind. G. Urbain u. H. Lacombe (*Compt. rend.* **137**, (1903) 794; **138**, (1904) 85). Auf diese Weise ist das Sm durch wenige Fraktionen frei von den übrigen Ceritmetallen, Gd, Eu und Y zu erhalten. H. Erdmann u. F. Wirth (*Ann.* **361**, (1908) 195, 197). Krist. man den Abdampfrückstand der Lsgg. der am leichtesten l. Mg-Doppelnitrate [Gruppe 4. auf S. 463] wieder [vgl. Demarçay oben] aus HNO_3, D. 1.3., fraktioniert, am besten bei Ggw. des Bi-Salzes, so geben die am wenigsten l. Fraktionen Sm. Aus den etwas löslicheren wird Bi durch H_2S entfernt und Eu durch Oxalsäure abgeschieden. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 989). Man krist. aus 30%ig. HNO_3 und, sobald die Kristt. schlecht werden, mit dem Bi-Salz aus 50%ig. HNO_3. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 764). Hat man aus

den bei der Verarbeitung von Monazit auf Th bleibenden Rückständen Ce durch $KBrO_3$ als basisches $Ce(NO_3)_4$ [S. 446] entfernt, so kocht man die Lsg. weiter in Ggw. von überschüssigem $CaCO_3$, bis sie mit H_2O_2 nicht mehr auf Ce reagiert, fällt das sd. Filtrat mit h. Oxalsäure-Lsg., wäscht, trocknet, verglüht, löst in HNO_3, in derselben Menge Säure MgO, mischt die filtrierten Lsgg., verdampft zur Kristallhaut, gibt W. auf, läßt 24 Stdn. stehen, unterwirft Kristalle und Mutterlauge dem fraktionierten Krist., verarbeitet, sobald am unl. Ende das Nd-Spektrum verschwindet, diese Fraktionen auf La und Pr, fraktioniert am l. Ende, solange noch Sm erscheint, verd., filtriert, fällt mit Oxalsäure, verglüht, bildet die Mg-Doppelnitrate, fraktioniert wie vorher, fällt am l. Ende, sobald die Absorptionsbanden des Nd aus einer Fraktion verschwinden, das Sm mit Oxalsäure, am unl. Ende entsprechend das Nd. Zur Befreiung des Sm von den *Ytteritelementen*, die es außer Gd und etwas Eu enthält, krist. man das Mg-Doppelnitrat 180 mal fraktioniert aus 30%ig. HNO_3 und nach Zusatz von $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12},24H_2O$ 35 mal weiter, wobei die Konz. der HNO_3 auf 50% und mehr steigt. Dadurch wird wahrscheinlich die Abscheidung des Sm am unl. Ende vervollständigt. Nach steigender Löslichkeit folgen auf Sm das Bi-Salz, Eu, Gd. (Verss. von A. W. Owens.) B. S. Hopkins u. H. C. Kremers (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 339). Vorbereitende Arbeiten wie eben beschrieben. Man setzt zum l. Ende der Mg-Doppelnitratfraktionen $Mg_2Bi_2(NO_3)_{12},24H_2O$, krist. 40 mal, um Eu am weniger l. und Gd am löslichsten Ende zu entfernen, die mittleren Fraktionen noch 150 mal, schm. die mittleren Fraktionen in einer Porzellanschale, löst das Gemenge der Oxyde und basischen Nitrate in möglichst wenig HCl, dampft zum Sirup ab, gießt in viel W., zieht die Fl. vom BiOCl ab, sättigt die k. Lsg. mit H_2S und digeriert auf dem Dampfbade, bis die braune Färbung verschwindet und Bi_2S_3 sich abgesetzt hat, behandelt das Filtrat wiederholt ebenso, bis kein Bi_2S_3 mehr fällt, verjagt H_2S aus dem sd. Filtrat durch filtrierte Luft, versetzt mit HNO_3 bis zu 1% Überschuß, kocht, fällt mit sd. verd. Oxalsäure-Lsg., bis der Nd. sich eben nicht mehr löst, und kühlt schnell ab, wäscht den sich schnell absetzenden, sehr feinen kristsch. Nd. auf einem Büchner-Trichter, trocknet, verglüht in Pt-Schalen im el. Ofen, löst in HNO_3, leitet NH_3-Dämpfe in die gut bewegte Fl., wäscht die Hydroxyde durch Dekantieren, bis sie anfangen, kolloid zu werden, und dann auf einem Büchner-Trichter, führt die Oxalat- und Hydroxyd-Fällung dreimal für jede Probe aus und glüht schließlich das Oxalat 6 Stdn. bei 800° sowie nach 2 Stdn. bei 900°, um sämtliches zuerst gebildetes $Sm_2(CO_3)_3$ zu zers. A. W. Owens, C. W. Balke u. H. C. Kremers (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 516). Das $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}$-Verf. ist auch am besten geeignet zur Aufarbeitung der Fraktionen 8 bis 10 des Verf. zur Darst. von Gd [s. S. 509] aus dem oben [S. 484] erwähnten Sm-Gd-Material. Führt man 49 g des Oxydgemenges in Nitrat über, versetzt mit dem Bi-Salz und krist. 6 mal aus konz. HNO_3 um, so erhält man 4.3 g etwas gelbstichiges Sm_2O_3 mit dem At.-Gew. 150. Die Salzlsgg. zeigen starke Sm-Bänder. Holmberg.

Die bei der Gewinnung des Gd [S. 484 und 489] fallende Fraktion mit dem At.-Gew. 125 bis 139, die mit geringen Mengen Er und Nd verunreinigt ist, wird mit Ammoniak fraktioniert. Die nach den ersten drei Fraktionen übrig bleibende Lauge ist vollständig frei von Er. Nach einigen weiteren Fällungen bleibt eine gelbliche Verb., deren Lsg. die Absorptionsbanden fremder Erden nicht zeigt. R. Marc (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 130). Man fällt rohe *Didym*-Verbb. (aus Orthit, Cerit, Gadolinit, Keilhauit) fraktioniert mit NH_3 (3 Monate) und dann mit K_2SO_4, bis die in Lsg. bleibende Verb. das gleiche Mol.-Gew. wie die ungel. hat. P. T. Cleve (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad, Förh.* **40**, (1883) Nr. 7; *J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 362; *Compt. rend.* **97**, (1883) 94). Sm ist von Pr leicht durch Fraktionieren mit NH_3 zu trennen,

vom Nd bei kleinen Mengen besser durch Fällen mit Ammoniumsuccinat, das aus verd. Lsgg. Sm geraume Zeit nach Nd abscheidet. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 89). — Spuren Nd lassen sich von Sm entfernen durch Krist. der Dimethylphosphate. Das des Sm krist. zuerst. J. C. MORGAN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 16).

Der Unterschied von 73° in der Zers.-Temp. der Sulfate des Nd und des Sm könnte für eine systematische Trennung auf Grund der Löslichkeit der neutralen und Unlöslichkeit der basischen Salze verwertet werden. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1231).

H oder NH_3 red. von den Chloriden $SmCl_3$ etwas unter seinem Schmp. zu $SmCl_2$, das unl. in abs. A. ist; $LaCl_3$, $PrCl_3$ und $NdCl_3$ dagegen nicht. [S. a. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1637)]. Die wasserfreien Chloride werden nach einem der bekannten Verff. [s. im Abschnitt K. und bei den einzelnen Elementen] dargestellt, besonders [vgl. z. B. C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 381)] durch Lösen der Oxyde in HCl, Eindampfen auf dem Sandbade bei 130° bis 140° und Überleiten von S_2Cl_2 im Gemenge mit Cl und HCl, über den nicht bis zum Schmelzen erhitzten Rückstand (Gemenge der Monohydrate mit den Oxychloriden). Die nach der Reduktion verbleibende M. wird mit abs. A. behandelt, der $LaCl_3$, $PrCl_3$ und $NdCl_3$ leicht löst. Behandelt man das Reduktions-Prod. mit viel W., so bleibt nur ein Drittel des Sm als Sm_2O_3,xH_2O ungel. zurück. C. MATIGNON u. E. CAZES (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 424).

J. *Trennung der Ytteritelemente untereinander.*

a) Die Ytteritgruppe im weiteren Sinne.

α) **Vorbereitende Arbeiten und Allgemeines.** — Man fällt die Lsg. der K-Doppelsulfate durch NH_3, löst die gewaschenen Hydroxyde, fällt wieder und fährt so fort, bis jede Spur K entfernt ist. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 208). Man befreit die bei der Behandlung von Monazitsand mit K_2SO_4 [Abschnitt G, Verf. 8a., S. 414) erhaltenen Mutterlaugen von jeder Spur Alkali (indem man in der Wärme mit KOH fällt, mit h. W. wäscht, in HNO_3 löst, mit NH_3 fällt, wäscht und dies mehrmals wiederholt), fällt die Nitrat-Lsg. mit Oxalsäure, wäscht durch Dekantieren und Filtrieren, trocknet und glüht. Das gelbliche Pulver der Ytteritoxyde ist ll. in Mineralsäuren. P. SCHÜTZENBERGER u. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 697; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 228).

Die Erfolge eines Verf. [vgl. S. 397] sind in hohem Maße abhängig von dem Verhältnis der Gemengteile und vom Charakter der Elemente, die getrennt werden sollen. [Vgl. a. die Fällung mit MgO unter c¹, γ²).] Die Geschwindigkeit der Trennung hängt stark davon ab, wie schnell das System in ein Gleichgewicht gebracht werden kann. [S. auch die Nitrat-Zers. unter c¹, γ³).] Es muß, ehe die Ndd. völlig fallen, genügend Zeit zur Herst. des Gleichgewichts bleiben [wie bei den Succinaten]. Die Ndd. müssen sich schnell filtrieren lassen und unl. genug sein. Gewöhnlich sind die Löslichkeiten der Verbb. der einzelnen Elemente nicht sehr verschieden. Deshalb erfolgt die Trennung durch Krist. der Nitrate oder Doppelnitrate langsam. Die vorzüglichen Ergebnisse mit den Chromaten [c¹, λ)] sind an ganz bestimmte Bedingungen gebunden. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 572). Eine Vereinigung von Aethylsulfat- und Bromat-Verf. [S. 502 u. 492] würde besonders für die Trennung des Y vom Dy und Ho und vielleicht für die des Tu vom Yb wertvoll sein. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 186). Geeignet erscheinen besonders die innern Metallkomplexsalze der

α-Oxysäuren, z. B. der Glykolsäure. [S. unter a, κ), S. 499, und c², ζ), S. 539.] W. Nissen (*Beitrag z. Kenntnis des Y, Dissert., Zürich* **1913**, 13).

Zu den folgenden einzelnen Verff. vgl. teilweise die Angaben in den Abschnitten G [S. 408 ff.], J, b) [S. 505 ff.] und J, c) [S. 511 ff.].

β) **Nitrate.** β¹) *Neutrale Nitratlösungen.* — Nach etwa 50 Kristallisationsreihen ist fast das gesamte *Yttrium* mit *Erbium* in den Fraktionen, die löslicher sind als die Gd-Ho-Gemische. Das basische Verf. [s. S. 539] liefert dann leicht eine sehr reine Y-Verb. Im Rohgut vorhandene Spuren von Nd, sowie Sm und Eu gehen an den Kopf der Reihe, das wenige Yb in die letzten Mutterlaugen. Auch sehr lange fortgesetztes Fraktionieren führt nicht zu farblosen Fraktionen, doch ist eine weitere Differenzierung der Absorptionsspektren deutlich bemerkbar. Eine völlige Trennung der einzelnen Ho-Elemente würde jedoch wohl recht schwer durchführbar sein. Ist das Ausgangsgut durch ein systematisch wiederholtes basisches Verf. von Y und damit auch von Gd so gut wie völlig befreit, so ergibt Krist. der Nitrate eine kaum bemerkenswerte Trennung. L. Haitinger (*Ann.* **351**, (1907) 450). — S. a. unter β⁴).

β²) *Saure Nitratlösungen.* — Kristallisieren aus den Mutterlaugen der nach dem Mg-Doppelnitrat-Verf. aus Monazit erhaltenen Sm-Gd-Fraktion (5) [Abschnitt H, a), S. 430] keine Mg-Doppelnitrate mehr, so fällt man die Oxalate und verglüht. So wurden aus 30 kg Abfallerden der Th-Fabrikation 770 g Oxyde mit viel Sm und Gd, ferner mit Yb, Y, Er, Ho und Tb, aber frei von La, Ce und Pr, mit sehr wenig Nd erhalten. Die Oxyde mit *R = etwa 130* werden in einem ganz geringen Überschuß an HNO_3 (ein größerer macht das Arbeiten unangenehm) gel. Man läßt die Nitrate krist., wobei jedesmal die w. Lsg. mit einem Kriställchen der folgenden Krist. geimpft wird (beim Impfen der abgekühlten Lsgg. entsteht ein von der Mutterlauge untrennbarer Kristallbrei), und erhält so durch 153 Kristallisationen Kristalle, die stark gelbe Oxyde liefern und End-Lsgg. mit schwächer gelben Oxyden, die als *Yttrium-* und *Erbium-*Material aufgehoben werden. Die Kristallisationen zeigten anfangs sehr starke Absorptionsstreifen von Nd und Sm, die dann unter gleichzeitiger Zunahme der des Ho und Er immer mehr abnahmen. Die End-Lsgg. wiesen anfangs nur Banden von Er und Ho auf, die allmählich schwächer wurden, während sich die des Sm und von Spuren Nd hinzugesellten. Aus den Kristallen mit den stark gelben Oxyden erhält man durch 115 weitere Kristt. in den am schwersten l. Fraktionen Nitrate von 390 g bräunlich-gelben Oxyden mit dem At.-Ggw. 150 bis 154 und End-Lsgg., die als *Erbium-* und *Holmium-*Material aufgehoben werden. Die Kristt. werden nach Zusatz der ber. Menge $Mg(NO_3)_2$ weiter fraktioniert [S. 484]. In den letzten unkristallisierbaren Laugen bleibt sämtliches Y, Er, Ho und Tb, sowie ein großer Teil des Gd (stark bräunlichgelbe Oxyde). W. Feit u. K. Přibylla (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 207, 210). — S. a. unter δ²) [S. 495].

β³) *Doppelnitrate.* — 1. Zur ersten Aufteilung werden die Oxyde [Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tu, Yb, Lu], die aus der Oxalsäurefällung der am leichtesten l. Mg-Doppelnitrate der Monaziterden [Verf. 6c. unter G., S. 411] erhalten sind, in Mg-Doppelnitrate zurück verwandelt und diese aus HNO_3 (1 : 1) fraktioniert krist. Zu nicht gut kristallisierenden Mutterlaugen wird eine beträchtliche Menge Mg-Bi-Nitrat gegeben. Man entfernt so schnell Eu und Gd, wonach die Mutterlauge mit Oxalsäure gefällt wird. Nach einiger Zeit liegen folgende Hauptfraktionen vor: die Mg-Nitrate von 1. rohem Nd, 2. von Sm; 3. Mg-Bi-Nitrat mit dem Mg-Nitrat des *Europiums*; 4. Mg-Nitrat des *Gadoliniums* mit Tb, Dy, Ho und wenig Y; 5. Oxalat des

Yttriums mit Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu und Spuren Tb. C. JAMES und A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 45). — 2. Man fraktioniert die Th-freien Monazitbestandteile als Mg-Doppelnitrate, entfernt aus den unkristallisierbaren Endlaugen Y und Er als Nitrate, fraktioniert die End-Lsgg. (Sm, Ho, Er, Y, Gd, etwas Yb) wieder als Doppelnitrate, worauf nach 111 Kristt. die swl. Fraktionen die Hauptmenge des *Terbiums* (neben Ho, Er, Y) enthalten, verarbeitet diese weiter nach dem Oxydverf. auf 7 Fraktionen, krist. die neutralen Nitrate, erzeugt basische Nitrate, um Er mit viel Ho zu entfernen, krist. wieder die Nitrate und dann die Oxalate. Das schließlich gewonnene, wie Terra de Siena gefärbte Oxyd mit R = 158.6 scheint hauptsächlich aus TbO_2 und Gd_2O_3 zu bestehen. W. FEIT (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 267). — Über die Verwendung der Hg-, Ni- und Bi-Doppelnitrate s. a. unter δ²) [S. 495].

β⁴) *Fällung mit Ammoniak.* — Im allgemeinen ändern sich die relativen Affinitäten parallel mit den At.-Geww. Das Y steht in seiner Basizität dem Gd außerordentlich nahe. Das Sm fällt hinter dem Tb, aber vor dem Gd aus. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 393); A. BETTENDORFF (*Ann.* **270**, (1892) 378); C. BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 396, 397); R. J. MEYER u. E. BODLAENDER bei R. J. MEYER (*Naturw.* **1914**, 781). Die entgegengesetzte Auffassung von S. H. KATZ u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 779) [vgl. a. P. TRUCHOT (*Les terres rares, Paris* **1898**, 243), MARC [unten] ist irrig. Tb läßt sich von Gd durch das basische Salz leicht trennen [vgl. unter γ²), S. 492; Näheres auch auf S. 506], A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 92), besonders durch NH_3-Gas bei Ggw. von Essigsäure in der Hitze. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 40); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 23). Versetzt man die aus Gadolinit nach Entfernung der Ceritelemente durch K_2SO_4 und Reinigung [Näheres ds. Handb., 6. Aufl., II, 1, 584] erhaltene Nitratlsg. in richtiger Verd. und bei Ggw. von etwas $(NH_4)NO_3$ mit verd. NH_3 in so kleinen Anteilen, daß jemalig nur $^1/_{12}$ der Erden gefällt wird, und schüttelt den Nd. vor dem Filtrieren lange mit der Fl., so erhält man nacheinander ein gelbes (trocken) basisches Nitrat mit dunkelgelbem Oxyd (*Terbium*), ein viel von diesem enthaltendes rotstichiges mit farblosem Oxyd und farbloses Hydroxyd (*Yttrium*). BERZELIUS (*Lehrb., 5. Aufl.*, II, 173). Die Reihenfolge der Basizität ist vielleicht: Yb, Er, Ho, Tb. Nachdem aus den gelben Oxyden, die bei Darst. von Di aus Monazit nach dem Chromat-Verf. zurückbleiben, Nd und Sm durch K_2SO_4 entfernt sind, läßt sich durch außerordentlich langes Fraktionieren mit NH_3 das Er beseitigen. Es bleibt Ho-haltiges *Terbium*. [Weitere Behandlung als Oxalat s. unter ϑ), S. 509.] R. MARC (*Ber.* **35**, (1902) 2388, 2383). Aus den in K_2SO_4 l. Anteilen des Monazits erhält man durch NH_3 nach 36 Fraktionen einen an Er und einen an Nd und Sm sehr armen Teil. Ersterer liefert durch weiteres Fraktionieren 1. viel Y enthaltende Oxyde mit R = 125 bis 139; 2. gelbe mit R = 140 bis 147, durch Y, Sm und Nd verunreinigtes Gd; 3. Oxyde mit viel Nd und wenig Sm. Aus Fraktion 2. lassen sich Nd und Sm durch K_2SO_4 fast vollständig entfernen, worauf durch NH_3 von Sm freies Gd erhalten wird. R. MARC (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 121). Durch sehr verd. wss. NH_3 fallen aus einer viel Nd und etwas Pr, sowie nicht unbedeutende Mengen Gd, Y, Er und Tb enthaltenden Lsg. der Reihe nach: farblose Yttererden, Tb, Er, Sm, Nd und Pr. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 268). Das Verf. hat wegen seiner Langwierigkeit und der großen Langsamkeit der Trennung kaum praktischen Wert. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 429). Fraktionieren in Tartratlsg. s. unter ι), S. 499; in Verb. mit Äthylsulfat unter ν), S. 503.

β[5]) *Oxydverfahren* in *Kombination.* — Die durch K_2SO_4 von Ceritverbb. befreiten Oxyde des Gadolinits liefern nach dem Oxydverf.: 1. Ytterbinerde (RO = 130.75 bis 131.7), 2. Erbinerden (Er, Ho, Tu, Dy; RO = 129.0 bis 120.0), 3. Yttererde (RO = 81.40). — 1. Fraktionierung mit Ammoniak ergibt, zuletzt aus den mittleren Fraktionen, nachdem die ersten Sc und die letzten Tu enthaltenden entfernt sind, reines Y_2O_3. — 2. Auf dieselbe Weise wird aus den Fraktionen mit RO = 129.0 bis 127.0 durch Entfernung von Yb [und Tu] RO = 126.5 [Er] erhalten. Die Fraktion RO = 126.5 (schmutzig gelbrötliche Oxyde) war zu klein, um mit NH_3 weiter behandelt werden zu können. Krist. der Formiate führt zu keiner Trennung. In sehr kleiner Menge werden auch schmutzig gelbe Oxyde RO = 120.7 bis 123.8 und 119.0 bis 124.0 erhalten. Sie sind offenbar Gemenge, die ein Oxyd RO = 124.7 zu enthalten scheinen. HNO_3 löst sie citronengelb. Durch Eindampfen dieser Lsg. entsteht ein gelber Sirup. Er wird beim Lösen in viel W. rosarot, worauf Eindampfen einen ebenso gefärbten Sirup liefert. Auch die Sulfate sind citronengelb bzw. rosarot. Beide Nitratlsgg. der Oxyde RO = 119 bis 124.0 geben ein Er-Spektrum, in dem Ho angereichert ist. Bei der teilweisen Fällung mit NH_3 scheidet sich Er vor Ho (RO = 120.0 bis 123.8) ab. — 3. Durch Fällung der salpetersauren Lsg. mit Kaliumferrocyanid [Verf. c[1], ν) S. 532] läßt sich am ll. Ende ziemlich schnell Y_2O_3 von RO = 76.0 [At.-Gew. 90] erhalten, das nach Abscheidung des Di und einer anderen Erde durch K_2SO_4 bis auf 75.55 [At.-Gew. 89.33] sinkt. Am wl. Ende wird ein stark orangegelbes Oxyd von RO = 108.4 gewonnen, das neben Er, Ho (und Spuren Y) Tb aufweist. Letzteres wird durch schwach übersättigte Na_2SO_4-Lsg. abgeschieden. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 96). — S. a. Verf. 2 unter β[3]) [S. 489].

β[6]) *Fraktioniertes Schmelzen.* — [S. a. S. 496 und besonders unter c[1], γ[2]), S. 517 ff.] — Schm. man die Nitrate und befreit die am leichtesten zersetzlichen Teile von den anderen in W. löslichen, so werden an dem einen Ende Yb von Sc, am andern Y und Tb getrennt. Ein von Er und Tu freies Yb zu erhalten, erfordert etwa 70 Arbeitsgänge. Dem Y haftet Tb an. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 183). Das von DENNIS u. MAGEE abgeänderte Verf., das in der Ceritgruppe [S. 435] so befriedigend arbeitet, liefert (bei 280°, 320° und 360°, je 3 Stdn.) unregelmäßige Ergebnisse und führt nicht zu scharfer Scheidung. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 421). — Man zers. die Nitrate, die aus Monazitsand durch Aufschließen mit h. konz. H_2SO_4, Fällungen mit K_2SO_4 und Umwandlung der l. Teile der Oxalate erhalten sind, bei 315° bis 325°, indem man sie in einem Platinzylinder so lange in eine Schmelze aus gleichen Aeq. KNO_3 und $NaNO_3$ senkt, bis eine bei 315° feste kristallinische M. entstanden ist, trennt in ihr nach dem Erkalten das unl. basische vom normalen Nitrat durch sd. W., dampft die Lsg. zur Trockne und zers. wieder. P. SCHÜTZENBERGER u. O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 236). [Vgl. a. *Compt. rend.* **122**, (1896) 697; **123**, (1896) 782.] Wenn man die Fraktionen mit den höchsten At.-Geww. jeweilig in normale Nitrate verwandelt und weiter zers., so steigen die At.-Geww. der ersten basischen Nitrate. So gelangt man von 122 zu 162.5. SCHÜTZENBERGER u. BOUDOUARD (242). Auf der anderen Seite lassen sich von Verbb. mit mittlerem und niedrigem At.-Gew. aus solche mit noch niedrigerem erreichen. So sind unter den Fraktionen der Nitrate mit den At.-Geww. 102 bis 103 und 98 bis 99 solche mit 97.7 und 96.7 in den Mutterlaugen. O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 603). [Vgl. S. 476 und 491.]

Geht man von den (aus Aeschynit stammenden) K-Doppelsulfaten aus, so muß man die aus deren Lsg. durch NH_3 gefällten und gewaschenen Hydroxyde in HNO_3 lösen, wieder fällen und dies so oft wiederholen, bis jede Spur SO_4'' und $K^{\cdot}$ entfernt ist. Man schm. bei 280°, behandelt mit

sd. W., läßt die h. Lösung durch Abkühlen krist., scheidet aus der klaren Lsg. rosafarbene Kristalle ab (At.-Gew. 127), dampft die Mutterlaugen zur Trockne, schm. bei 300°, läßt erkalten und behandelt die glasartige M. nach dem Pulvern mit sd. A. (Unl. in W. und in A.: At.-Gew. 112.3; Unl. in A.: At.-Gew. 100.4). Nachdem so der größte Teil des *Ytterbiums* und *Erbiums* entfernt ist, befreit man die an *Yttrium* und *Terbium* reichen Mutterlaugen vom A., nimmt mit W. auf, versetzt mit gesättigter h. K_2SO_4-Lsg. und konz. weit. Der starke Nd. ist reich an Verbb. der Tb-Gruppe. Die Mutterlauge wird mit Baryumäthylsulfat [Verf. ν) auf S. 503] versetzt. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.*) [7] **19**, (1900) 239). — Vereinigt man die teilweise Zers. der Nitrate mit dem Krist. der Sulfate [Verf. γ[1])], so gelangt man von den Verbb. mit den niedrigern At.-Geww. zu solchen mit rd. 95 [und vielleicht noch tiefer]. SCHÜTZENBERGER u. BOUDOUARD (140).

γ) **Sulfate und Thiosulfate.** γ[1]) *Einfache Sulfate.* — Man löst die Ytteritoxyde des Monazitsandes [Vorbehandlung s. S. 490] in HNO_3, raucht mit konz. H_2SO_4 bis zur Entfernung des Überschusses daran ab, nimmt nach dem Erkalten mit k. W. auf, erhitzt auf dem Wssb., bis sich eine genügende Menge rosafarbiger Krusten gebildet hat, dekantiert die Mutterlauge und dampft sie ab. Fährt man so fort, so gelangt man von Sulfaten mit dem At.-Gew. 105 zu solchen mit 93.9 bis 111.3: Man behandelt auf die beschriebene Art die vereinigten drei ersten Kristt. mit dem At.-Gew. 105.9 bis 104.6 (die beiden letzten mit 100.6 und 100.2 werden zurückgestellt), die daraus erhaltenen beiden ersten mit 106.3 und 105.2 (101.1 und 100.1 zurückgestellt), die aus deren Gemenge zuerst gewonnenen beiden 109.25 und 108.75 (106.2 und 97.3 zurückgestellt) und von den beiden aus ihrem Gemenge sich abscheidenden Kristt. mit den At.-Geww. 109.3 und 105.0 die erstere. Aus ihr erhält man als erste eine Abscheidung mit dem At.-Gew. 111.3 (zweite 107.2), aus dem Sulfat mit 97.3 als zweite eine mit 93.9 (erste 100.7). Man kann auch fast die gesamte Sulfatmenge krist. lassen, sodaß in der Mutterlauge nur 1 bis 2 g wasserfreies Sulfat bleiben, die ersten Kristalle nach der Entwässerung in k. W. lösen und die Lsg. wie vor behandeln. Geht man von Sulfaten mit dem At.-Gew. 104.9 bis 106.2 aus, so erhält man Mutterlaugen mit 98.9 bis 109.1 und Kristalle, die der letzten entsprechen, mit 114.4. Oxyde vom At.-Gew. 99.7 bis 102.8 liefern bei Überführung in Sulfate drei erste Kristt. mit dem mittleren At.-Gew. 102. Dieses bleibt aber bei weiterer Behandlung nicht erhalten. SCHÜTZENBERGER u. BOUDOUARD (228). Zur Trennung von Gd, Sm, Y kann die leichte Löslichkeit des Erbiumsulfats in W. benutzt werden. Nur muß man geringe Mengen freier H_2SO_4 wegen der hierdurch verursachten starken Löslichkeitserniedrigung vermeiden. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 188).

γ[2]) *Doppelsulfate.* — Die Alkalidoppelsulfate des Tb sind sehr viel weniger l. als die des Y und Er; die des Gd und Dy haben ähnliche Löslichkeit. C. JAMES u. D. W. BISSEL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2062). Die Anteile der Gadoliniterden, deren Nitrate am beständigsten beim Glühen sind, lassen sich durch sehr langes fraktioniertes Fällen der konz. Nitrat- oder Chlorid-lsg. mit gesättigter K_2SO_4-Lsg., wobei jedesmal der Nd. wieder gel. und von neuem gefällt wird, in 4 Teile scheiden, von denen der erste l. in weniger als 100 (ja 30) Vol. der K_2SO_4-Lsg. ist [*Ytterbium* mit *Terbium*; Scheidung s. unter ζ), S. 497], der zweite in 100 bis 200 Vol. [*Gadolinium*; weiteres Fraktionieren mit K_2SO_4], der dritte swl. [*Samarium* mit *Didym*], der vierte unl. [*Didym*]. Die Ndd. müssen jedesmal durch sd. KOH zers., der Nd. in Oxalat verwandelt, dieses geglüht und in Sulfat übergeführt werden. Dieses wird getrocknet, gepulvert, mit der Mischung aus gleichen Teilen W. und gesättigter K_2SO_4-Lsg. verrieben, nötigenfalls mit K_2SO_4-Lsg. auf das zur teilweisen

Fällung günstigste Vol. gebracht und mit etwas mehr feinpulvrigem K_2SO_4 versetzt als zur Sättigung nötig ist. J. C. G. DE MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [3] **3**, (1880) 414; *Oeuvres compl.* II, 694). K_2SO_4 zur Entfernung von Ad und Cp aus *Scandium* s. unter ϑ), S. 499; in Verbindung mit dem Fraktionieren der Äthylsulfate unter ν), S. 503.

Na_2SO_4 in übersättigter Lsg. (10 bis 15 Vol.) liefert mit der konz. Lsg. (1 Vol.) der hell orangegelben Ytteritoxyde vom Aeq.-Gew. 103.4 bis 105.0 [aus dem Orthit durch Formiat-Krist. [Verf. ζ), S. 497] und teilweise Nitrat-Zers. [Verf. c^1, γ^3), S. 518] in verd. HNO_3 (Lsg. von 10 g in 20 ccm; 150 g $Na_2SO_4,10H_2O$ in 150 ccm W. von unter 33°) bei 12 stündigem Stehen in verschlossenen Flaschen wl. Ndd. mit Oxyden von dunklerer Gelbfärbung, deren Nitrate eine starke Verminderung der Absorptionsspektren gebenden Elemente und deren Chloride nur noch ein schwaches Funkenspektrum des Y erkennen lassen, während die Mutterlauge nach dem Wiederauflösen des $Na_2SO_4,10H_2O$, das beim Einwerfen eines Kriställchens von ihm abgeschieden worden ist, hauptsächlich *Yttrium* neben Er enthält. Man erhitzt die wl. Doppelsulfate mit verd. Oxalsäure-Lsg. einige Zeit, wäscht, verglüht, zieht Na_2CO_3 mit W. aus, löst in HNO_3 und wiederholt die Fällung mit Na_2SO_4. Von der sechsten Fällung ab können, nachdem RO auf etwa 120 gestiegen und die Farbe der Oxyde dunkler bis orangerot geworden ist, yttriumfreie Doppelsalze abgeschieden werden. Diese lassen sich durch verd. NH_3 [Verf. b^1, α^3), S. 506] weiter in *Terbium* und *Gadolinium* zerlegen. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 92). Zur Entfernung von Tb aus dem außerdem Er, Ho und Spuren von Y enthaltendem, stark orangegelbem Oxyd mit RO = 108.4 (das aus der salpetersauren Lsg. der Ytteriterden des Gadolinits, aus denen die schwächsten Basen schon entfernt sind, durch $K_4Fe(CN)_6$ zuerst abgeschieden wird), trägt man die etwa 15° w. konz. Nitrat-Lsg. in ebenfalls k. übersättigte Na_2SO_4-Lsg. ein und läßt 2 Tage stehen. Die vom tief orangeroten Oxyd mit RO = 116.75 [At.-Gew. 151] abfiltrierte Fl. enthält ein noch stark orangegelbes Oxyd (während das aus dem ähnlichen Filtrat des Orthits gewonnene fast weiß ist), dessen Nitrat-Lsg. mit Na_2SO_4-Lsg. von 40° einen starken weißen Nd. gibt. Das erwähnte Filtrat liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad einen Nd., dessen Oxyd orangegelb ist, während das Oxyd des in Lsg. gebliebenen Anteils weiße Farbe hat. Demnach scheint das Na-Tb-Sulfat sich nicht mit $Na_2SO_4,10H_2O$, sondern mit $Na_2SO_4,7H_2O$ oder mit wasserfreiem Na_2SO_4 zu bilden. BETTENDORFF (109). — Über die Trennung von Er und Y durch Na_2SO_4 in Verb. mit basischem Phthalat s. unter μ), S. 501.

γ^3) *Natriumthiosulfat.* — $Na_2S_2O_3$ (150 g auf 160 g Erdmetallnitrate) fällt die Ytteritverbb. des Monazitsandes teilweise. So ergeben 70 g Oxyde mit den At.-Geww. 96 bis 112 nach Befreiung von den Ceriterden durch K_2SO_4 in h. neutraler Nitrat-Lsg. 45 g fällbare und 25 g nicht fällbare. O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 605). — Verf. in Verbindung mit Krist. des Äthylsulfats s. unter ν), S. 504.

δ) *Bromate.* δ^1) *Allein.* — Über die Grundlagen des Verf. s. a. im Abschnitt M.; über die Ausführung S. 445 und unter c^1, η^2) [S. 523]. — Die aus den Monaziterden nach Behandlung mit K_2SO_4, $Mg(NO_3)_2$ und HNO_3 [s. in den Abschnitten G. und H., S. 415, 441, 460] gewonnene Lsg. versetzt man mit Oxalsäure, läßt etwas absetzen, filtriert, wäscht, trocknet, raucht mit einem geringen Überschuß an H_2SO_4 ab, bis die Entw. von Säuredämpfen aufhört, löst (die fein gepulverte M.) unter Rühren in einem von W. gekühlten Cu-Kessel, der die Hydratationswärme der Sulfate besser ableitet als ein Porzellangefäß, in eiskalten W., gibt die Lsg. allmählich unter Rühren auf überschüssiges $Ba(BrO_3)_2$ (aus sd. Lsgg. von $BaCl_2$ und $KBrO_3$), das auf dem Wasserbade in einer sehr großen Porzellanschale in W. aufgeschwemmt ist, verd. mit W. und kocht unter gutem Rühren, läßt absetzen, filtriert, wenn eine klare Probe in w. $Ba(BrO_3)_2$-Lsg. keinen

Nd. mehr gibt, wäscht das $BaSO_4$ sorgfältig aus, dampft zur Krist. ein, bis ein Tropfen beim Rühren auf einem Uhrglase fast erstarrt (dann krist. beim Abkühlen etwa die Hälfte der M. aus) und gibt zu der noch h. Fl. vorteilhaft einen Kristall. Fraktioniert man in Schalen, so sollte man etwas W. auf die Oberfläche spritzen, damit sie nicht zu einer kristsch. M. erstarrt. Dies ist bei Benutzung von Kasserollen unnötig, die man auch zur Verhütung einer zu schnellen Krist. und des Heraufkletterns an den Wänden mit einem großen Uhrglase bedecken kann. Namentlich beim Arbeiten mit kleinen Mengen kann die Fl. nicht krist. wollen oder eine feine fedrige M. ausscheiden, von der man die Mutterlauge nicht abgießen kann. Im ersteren Falle fügt man eine Spur fester M. zu. Im letzteren erhitzt man, bis sich alles bis auf einen sehr kleinen Rest gel. hat. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 184 [I]; **35**, (1913) 236 [III]). In der ersten Fraktion werden Nd und Sm (vielleicht auch Gd, kein Er, Ho, Dy) erhalten, in der ll. vierten *Erbium*, *Holmium* und *Dysprosium*. [Vgl. a. JAMES (I, 186).] Bei längerem Fraktionieren stellt sich *Yttrium* zwischen Er und Ho; Er mit Y trennt sich schnell von Ho, Dy und Y; *Ytterbium* geht mit Lu und Ct in die am leichtesten l. Fraktion. Die Gd, Tb, Dy und Ho enthaltenden Anteile reichern sich bei wochenlangem Fraktionieren an *Dysprosium* und *Holmium* in den am leichtesten l. Anteilen an. Die weniger l. nehmen zunächst an Nd, dann an Sm zu. Zwischen Nd und Ho werden *Gadolinium* mit viel Dy, wenig Tb und Spuren Ho erhalten. Die Verbb. werden von geringen Mengen Fe und Al durch Fällen der sd. Mg-Doppelnitratlsgg. mit geglühtem Magnesit befreit. Kleine Mengen Bromate können in einem in k. W. stehenden Rundkolben unter Rühren mit Luft dargestellt werden. Das $BaSO_4$ reißt wechselnde Mengen der seltenen Erden mit nieder. JAMES (III, 237).

Man löst die Sulfate, die aus Monazit, Gadolinit, Xenotim, Euxenit oder Fergusonit nach Abscheidung der Ceritmetalle über die Oxalate gewonnen worden sind [Darst. S. 397], in eiskaltem W. durch allmähliches Zufügen unter ständigem Rühren, setzt die Lsg. langsam zu h. $Ba(BrO_3)_2$-Lsg., die in einer großen Porzellanschale gerührt wird, zieht die Lsg. zeitweise ab, versetzt sie nach Erfordern mit mehr $Ba(BrO_3)_2$ und Erdsulfat und krist. die blaßrote Lsg. lange fraktioniert. Mit wachsender Zahl der Fraktionen und Abnahme ihrer Größe werden die Porzellanschalen zweckmäßig durch Jenaer Kolben von Florentiner Form (zunächst 3 l, dann lange 750 ccm, vereinzelt 50 ccm) ersetzt. Die Kristalle werden auf dem W.- oder Dampfbade gel. Dabei werden die Verbb. nur zers., wenn die Lsgg. zu konz. werden und auch dann nur bei den löslicheren Fraktionen. Nach etwa 50 Kristt., während derer mehrere kleinere Fraktionen vom unl. Ende (hauptsächlich $Ba(BrO_3)_2$ und $KBrO_3$) beseitigt worden sind, erhält man Fraktionen, die nach Farbe und Absorptionsspektrum folgende Zus. haben: 8 fast farblos: Sm, Gd, Nd; 9 bis 11, rot: Sm, Nd, Gd; 12 u. 13, fleischrot: Nd, Pr, Dy, Ho; 14 u. 15, gelblichrot: Nd, Pr, Dy, Ho, Y; 16 u. 17, rahmfarben: Dy, Ho, Y; 18 bis 21, blaßrot: Y, Er; 22 bis 27, rot: Y, Er; 28, gelblichrot: Y, Er, Tu; 29 u. 30, grünlichgelb: Er, Tu; 31, hell blau-grün: Tu. Nach etwas weiterem Fraktionieren reichert sich das Tb mit Pr an und sammeln sich Yb, La und Ce in den Fraktionen, die löslicher als Tu sind. Bei fortgesetztem Arbeiten werden zeitweise Fraktionen von beiden Enden der Reihen ausgeschieden, bis sich genug Stoff für eine neue Reihe gesammelt hat. In jeder Reihe wird die Zahl der Erdmetalle möglichst klein gemacht. Farbe und Absorptionsspektrum bedingen die Überführung einer Fraktion von einer Reihe zu einer andern. So können folgende Reihen erhalten werden, in denen die Löslichkeit von A. bis E. abnimmt: *A.*, fast farblos, hauptsächlich Y, am l. Ende Er, am unl. Ho; *B.*, etwas weniger l. als A., fast farblos, Y mit etwas Ho sowie Spuren von Dy und Tb, frei von Er; *C.*, etwas weniger l. als B., Ho mit Y und Dy sowie kleine Mengen von Tb, Pr, Nd; *D.*, Dy mit etwas Ho und

Tb sowie Spuren von Pr und Nd; *E.*, weniger l. als D., Nd und Dy mit etwas Pr und Tb; *F.*, etwas löslicher als A., Er und Y mit Spuren von Tu und löslicheren Bromaten, frei von Ho usw.; *G.*, am löslichsten, reich an Tu, Yb, Ce, La. Reihe A. liefert nach mehreren tausend Kristt. (2½ Jahr) sehr reines *Yttrium* in großer Menge vom At.-Gew. 88.94; Reihe F. nach sehr langer Zeit 93%ig. *Erbium* vom At.-Gew. 162.34 (rosafarbenes Oxyd), nach 16 Schm. als basisches Nitrat 95%ig. vom At.-Gew. 164. Die Reihen C. und D. geben von der am wenigsten l. Fraktion ein cremefarbenes Oxyd mit dem At.-Gew. 161.59 (*Dysprosium*); andererseits 50%ig. *Holmium* (At.-Gew. 128.21) und in der löslichsten Fraktion 22%ig. (At.-Gew. 105.22). Die am wenigsten l. Fraktionen der Reihe D. bestehen fast völlig aus *Dysprosium* mit hellbraunem Oxyd und den At.-Geww. 161.19 und 161.92. E. W. ENGLE (*Thesis, Univ. Illinois*); E. W. ENGLE u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 54). Die Bromate werden vorteilhaft nicht unmittelbar, sondern über die Chloride in die Oxalate übergeführt, weil sonst Br entwickelt und Oxalsäure zers. wird, während man andernfalls $Ba(BrO_3)_2$ zurückgewinnt. Man setzt zur gesättigten Lsg. der Bromate konz. $BaCl_2$-Lsg., filtriert (schnell möglich), macht mineralsauer und fällt mit Oxalsäure. ENGLE u. BALKE (58, 61).

Das Bromatverf. eignet sich gut zur Trennung des *Gadoliniums* von *Yttrium*, C. JAMES u. D. W. BISSEL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2065), und den *Erbinmetallen*. Es bietet bei bequemer Handhabung die Möglichkeit der Verarbeitung großer Mengen. 320 gr eines lichtgelben Oxydgemischs vom At.-Gew. 97.3 (aus Gadolinit, der auf Y verarbeitet worden war) mit 88% Y_2O_3 und 12% Terbinerden löst man in verd. HNO_3, fiiltriert, konz. stark, versetzt in einem dickwandigen Becherglas unter Eiskühlung ganz allmählich mit etwas mehr als der ber. Menge konz. H_2SO_4 und danach mit etwas A., saugt scharf ab, entwässert die Sulfate in kleinen Anteilen in einer Pt-Schale über freier Flamme unter fortwährender Bewegung, löst in Eiswasser, gießt den achten Teil in die sd. Lsg. von 250 g $Ba(BrO_3)_2$ in 5 l W., löst in der Fl. wieder 250 g $Ba(BrO_3)_2$, gießt das zweite Achtel Sulfatlsg. ein usf., filtriert, engt zur Krist. ein und fraktioniert die büschelförmig vereinten farblosen großen sechsseitigen Prismen aus W. Nach 3 Reihen zeigt die am wenigsten l. Fraktion At.-Gew. 135.8 (75% Gd, 25 Y), in der 7. Reihe 148 (90, 10), die Kopffraktion der achten 153. In dieser sammelt sich jetzt *Samarium* immer mehr an. Zuletzt erhält man als am wenigsten l. Anteile (von der 14. Reihe an gesammelt) 7 g schwach gelbliches Gemisch aus 70% Gd_2O_3 und 30% Sm_2O_3 (At.-Gew. 154.8), in den mittleren Fraktionen starke Anreicherung von *Yttrium* und bei ihrem Weiterfraktionieren reines (At.-Gew. 89.0), in den Endlaugen Ansammlung von *Erbinmetallen*. — Das aus Euxenit durch Na_2SO_4 erhaltene hellbraune Rohoxyd vom At.-Gew. 111.9 [S. 417], das ziemlich sämtliche Erdmetalle (außer Pr und La) enthält, ist nach 20 Reihen in 3 Teile zerlegt, die mit zunehmender Löslichkeit sind: *Gadolingut* (At.-Gew. 152.58; Gd, Sm, Tb, Nd), *Holmiumgut* (At.-Gew. 95.3; Y, Dy, Ho, Nd, Er), *Erbium-Endlaugen* (At.-Gew. 102.4; Y, Er, Ho, Yb). Schon die nach 24 Stdn. abgeschiedenen Kristalle enthalten Di stark angereichert. In der 4. Reihe ist das Di in der rosafarbenen Endlauge verschwunden. Die himbeerrote Kopffraktion zeigt Sm neben Di; Er beginnt zu verblassen. Von nun an werden alle Endlaugen ausgeschaltet. Von der 7. Reihe ab wird die Kopffraktion (dunkelbraun; At.-Gew. 147) frei von Er und wird entfernt. Von der 15. Reihe ab wird in die Endlaugen etwas Nd mit hineingelassen. Sie werden als „Ho-Material" aufbewahrt. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 21); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 10).

ε^2) *Bromate in Kombination.* — Nachdem man (bei Verarbeitung von Monazit) die Ceritelemente entfernt [S. 415] und *Europium* vom Sm durch das Mg-

Doppelnitrat und das Magnesiumwismut-Tripelnitrat geschieden hat, trennt man *Gadolinium* von *Terbium* durch Fällen als Oxalat, Glühen, Lösen in HNO_3, Fraktionieren der Nitrate aus starker HNO_3 (wobei zunächst Gd mit Tb und dann Dy, Ho, Y usw. krist., während Y, Er usw. in den Mutterlaugen bleiben) und Abscheiden des Gd aus den am wenigsten l. Fraktionen durch das Nickel-Doppelnitrat aus HNO_3, D. 1.3. Tb geht zu den ll. Kristallen. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 764 [II]).

Die Oxalate der obigen zweiten Fraktion, die Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Ct nebst wenig Gd und Tb in Begleitung von Y und Sc enthält, führt man zur rohen Trennung der *Ytteritelemente* in die wasserfreien Sulfate über, löst in k. W., verrührt gut mit überschüssigem fein verteilten Baryumbromat [S. 492], setzt auf dem Wssb. vollständig um, bis die klare Fl. nach dem Verd. beim Kochen mit $Ba(BrO_3)_2$-Lsg. keinen Nd. mehr gibt, filtriert, verdampft zur Krist., bis ein mit einem Glasstab entnommener Tropfen beim Umrühren auf dem Uhrglase fast fest wird, spritzt etwas W. auf die Fl. und läßt fraktioniert krist. Zuerst scheiden sich schnell kleine Mengen Sm und Gd ab, dann Tb (tief rotbraune Oxyde) (Fraktion II), hierauf Dy und Ho, während Y zwischen Ho und Er steht. Letzteres findet sich mit Tu und Yb in den löslichsten Anteilen. Die fast farblosen Mutterlaugen enthalten Y, Lu und Ct. Das Sc geht bei den Oxalatfällungen leicht verloren. Das bleibende sammelt sich in den Mutterlaugen. Es kann bei Dy und Ho und, wenn die Lsgg. infolge geringer Zers. basisch werden, bei Er auftreten. JAMES (I, 990; II, 765).

Terbium, *Dysprosium* und *Holmium* sind schwer zu trennen. Nach dem Bromat-Verf. geht Tb (mit Sm und Gd) in den am wenigsten l. Anteil. Das Verf. versagt für die Trennung von Dy und Ho. Nach URBAIN lassen sich Sm und Gd von Tb, Dy und Ho durch fraktionierte Krist. der Ni-Doppelnitrate aus HNO_3, D. 1.3, trennen. Man führt die Fraktion II in Nitrate über und erhält durch Fraktionieren aus starker HNO_3 einen wl. Anteil (III) und einen ll. (IV). Der Anteil III wird weiter aus konz. HNO_3 in Ggw. von Wismutnitrat krist., wobei Gd zuerst abgeschieden wird, *Terbium* nach einigen Tausend Kristt. sich in der mittleren Fraktion mit Bi anhäuft, und Dy in die Mutterlauge (V) geht. Auch bei der Fällung mit NH_3 und der Krist. der Äthylsulfate steht Tb zwischen Gd und Dy. Fraktion IV und V verwandelt man zur Abscheidung des *Dysprosiums* in die Äthylsulfate, indem man ihre Sulfatlsg. mit Baryumäthylsulfat oder besser die konz. alkoh. Chloridlsg. (durch Eintragen der Oxyde in HCl bis zur schwachen Alkalinität, weites Eindampfen, Eintragen der h. fl. M. in 95%ig. A., Klären durch tropfenweisen Zusatz von konz. HCl) mit konz. alkoh. Natriumäthylsulfat h. umsetzt, NaCl abfiltriert, mit h. A. wäscht und die Kristalle gut absaugt. Fraktioniert man Kristalle und Mutterlauge sehr lange, so erhält man, nachdem das wenige Tb mit etwas Dy sich abgeschieden hat, reines Dy, auf das ein Gemenge mit Ho und in den ll. Anteilen eins von Ho mit Y folgt. Aus letzterem wird *Holmium* wie Y erhalten. JAMES (I, 990; II, 767).

Zur Abscheidung des *Yttriums* [s. a. S. 450] fällt man die verd. sd. Lsgg. der zwischen Ho und Er liegenden Bromat-Fraktionen mit sd. wss. KOH, filtriert, wäscht, führt in Nitrate über, kocht die konz. neutrale Lsg. und fügt eine dicke Aufschwemmung von MgO [S. 473] zu, bis die Fl. keine Er-Bande mehr gibt. Die Fraktionen, die Ho in Ggw. von Er enthalten, können ebenso verarbeitet werden. Das Y_2O_3 ist schneeweiß und völlig frei von Tb usw. JAMES (I, 990).

Die im Anfange vor der letzten ll. Bromatfraktion erhaltene, in der sich sämtliches *Erbium* mit viel Y sowie Spuren von Sc, Tu und Ho findet, krist. man zunächst weiter, wobei die Fraktionen schön rosafarben getönt

werden, und entfernt dann das stärker basische Y durch fraktioniertes Schm. der **Nitrate**. [S. a. Verf. 4. unter c^1, γ^8), S. 519.] Sc wird am besten durch Krist. der Nitrate aus ziemlich starker HNO_3 beseitigt, Ho und Tu durch Krist. der Bromate. — *Thulium* wird aus den am meisten l., ursprünglichen fast farblosen Bromatfraktionen gewonnen, die gewöhnlich zum größten Teil aus Ytterbinverbb. bestehen und neben Yb selbst und Tu noch Lu, Ct und Spuren von Er enthalten. Man fraktioniert die Bromate bei 16° derart, daß beim Erkalten der größte Teil der gel. Verbb. sich abscheidet. Übersättigte Lsgg. werden geimpft. Während der ersten Reihen geht Er schnell in die unl. Anteile. Dann werden die Fraktionen grünlich. Zum Schluß wird am besten verd. A. zum Lösen benutzt. Erscheinen in 10 cm-Schicht keine Tu-Banden mehr, so wird die Mutterlauge durch fraktioniertes Krist. der Bromate, wobei die Fll. nicht basisch werden dürfen, auf *Ytterbium*, *Lutetium* und *Celtium* verarbeitet. James (II, 770). Aus der Mutterlauge vom Tu wird die geringe Menge *Scandium* [s. a. S. 542] durch Sättigen der neutralen Fl. mit K_2SO_4 abgeschieden. Aus dem Filtrat fällt Yb durch Oxalsäure. James (I, 990). Ct kann aus den unreinen Erden auch durch wiederholtes Umkrist. der Nitrate aus HNO_3, in der es leichter l. als Lu ist, gewonnen werden. James (II, 771).

ε) **Carbonate.** — Die Hydroxyde sind l. in konz. **Ammoniumcarbonat**-Lsg. und können so getrennt werden. C. G. Mosander (*Phil. Mag.* [3] **23**, (1843) 251; *Ann.* **48**, (1843) 219). Vgl. a. G. Krüss (*Ann.* **265**, (1891) 1). Einmalige Behandlung eines Gemenges mit dem At.-Gew. 108.08 (aus Sipylit) mit so viel Lsg., daß 1/4 gel. wird, ergibt einen ungel. Anteil mit dem At.-Gew. 107.94 und einen gel. mit 121.41, nochmaliges Ausziehen des Ungel. eine Lsg. mit 125.91. Andere Mengen als 1/4 oder 1/5 auf einmal zu lösen, erscheint weniger vorteilhaft. Die vollständige Fällung durch $(NH_4)_2CO_3$ und das gleichzeitige Lösen durch einen Überschuß ergibt keine besonderen Vorteile. Die zuerst erhaltene Lsg. (R = 121.41) wird vorteilhaft mit Essigsäure fraktioniert gefällt. Wird dieses dreimal [Näheres s. unten] ausgeführt, so erhält man ein weißes Oxalat und Oxyd mit R = 170, ein Gemenge von Yb und Er mit etwas Sm, aber frei von Ho, Tu, Dy, Y, Gd, Tb. Man gelangt zu einer schnellen Anreicherung von *Terbium* mit *Yttrium* an dem einen, *Erbium* und *Ytterbium* an dem andern Ende, während *Holmium*, *Thulium* und *Dysprosium* in den Mittelfraktionen konz. werden, auf folgende Weise: Man fällt die verd. Chlorid-Lsg. (aus Sipylit mit etwa 75% Y_2O_3, R = 117.37) mit NH_3, löst die gewaschenen Hydroxyde in konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., fügt konz. Essigsäure bis zur Trübung, dann sehr verd. (1:30) in kleinen Anteilen und unter ständigem Rühren durch einen Luftstrom zu, solange noch ein Nd., der zunächst flockig ist, bald aber körnig wird, erscheint (Fraktion 1), dekantiert, saugt ab (Waschen mit W. würde die Erdmetalle aus der Lsg. fällen), setzt zur Mutterlauge konz. HCl, bis die zuerst ausfallenden Hydroxyde sich gel. haben, fällt mit NH_3, wäscht, wiederholt Lösen und Fällen, gibt überschüssige $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. zu, neutralisiert mit konz. Essigsäure, fällt mit verd. (7/10 der beim ersten Arbeiten verwendeten) (Fraktion 2), verfährt mit der Mutterlauge wie eben (unter Verwendung von 6/10 verd. Essigsäure) (Fraktion 3), mit der Mutterlauge hiervon, deren konz. Chlorid-Lsg. noch die Spur einer Er-Bande zeigt, ebenso (3/100 T. verd. Essigsäure) (Fraktion 4), stellt aus der Mutterlauge die Chloride dar, neutralisiert fast mit NH_3, fällt mit Oxalsäure zur Entfernung des meisten Fe, wäscht, trocknet, glüht und löst in HCl. Diese Lsg. ergibt nach Konz. drei Absorptionsbande, die rote und grüne des Er und zwischen Blau und Grün die des Sm, keine stark. Die At.-Geww. (und Färbungen der Oxyde) sind:

Ausgangsgut 117.37 (tief orangegelb), (1) 115.25 (tiefer gefärbt), (2) 116.33 (chamois), (3) 141.62 (blaßrot), (4) 159.78 (weiß mit rötlichem Stich), Endmutterlauge 165.48 (fast weiß); bei einer zweiten Reihe: Ausgangsgut 107.15 (tiefer orangegelb), (1) 105.33 (dunkler), (2) 102.4 (heller), (3) 110.6 (chamois), (4) 119.45 (chamois), Endmutterlauge 146.53 (weiß mit rötlichem Stich). Die beiden ersten Anteile erscheinen so wenig fraktioniert, weil die Hauptmenge des Guts in ihnen gefällt wurde, und besonders weil die Ggw. von mehr Tb im ersten, mehr Er im zweiten die At.-Geww. fast gleich macht. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 430).

ζ) **Formiate.** — Das Formiat des *Terbiums* ist sehr viel weniger l. als das des *Yttriums* und Er, DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [2] **61**, (1878) 273; *Compt. rend.* **87**, (1878) 559; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 238), J. C. G. DE MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **61**, (1878) 293 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 247); bildet mit dem des Y aber ein Doppelsalz. C. JAMES u. D. W. BISSEL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2062). Man trennt Samarskit in dunkle (A) und hellere Erden (B), indem man die Nitrate mit gesättigtem wss. K_2SO_4 fällt, den Nd. zers., die Nitratlsg. aus ihm wieder durch K_2SO_4 fällt, aus den Lsgg. die Nitrate darstellt, mit gesättigtem wss. und festem Na_2SO_4 versetzt, die Lsg. (B) und die HCl-Lsg. des Nd. (A) mit $(NH_4)_2C_2O_4$ versetzt und glüht, verwandelt A in Nitrate, tropft [vgl. a. unter ϑ)] zur viel überschüssige HNO_3 enthaltenden Lsg. w. konz. Oxalsäurelsg., fällt das Filtrat viermal in gleicher Weise, wiederholt die Behandlung mit den 5 vereinigten Ndd., verglüht, trägt allmählich in verd. Ameisensäure ein, engt ein, glüht den sich abscheidenden weißen amorphen pulverigen Nd. und unterwirft ihn derselben Behandlung. So erhält man die *Terbium*-Verb. Die Nitratlsg. der helleren Erden B liefert *Yttrium* im l. Formiat und das gelbe Oxyd eines Elements vom At.-Gew. 135. DELAFONTAINE. Die mittleren Anteile eines aus Gadolinit erhaltenen Gemenges, deren Nitrate in ihrer Zersetzlichkeit beim Schm. zwischen Y und Er stehen, lassen sich in zwei Prodd. sondern, von denen das eine Tb mit Y und fast keinem Er, das andere Tb mit mehr Er und weniger Y enthält. Die aus dem ersteren durch fraktionierte Fällung der stark salpetersauren sd. Nitratlsg. mit k. Oxalsäurelsg. erhaltenen wl. Anteile geben beim Lösen der Oxyde in Ameisensäure und Einengen die *Terbium*-Verb., während Y und Er in Lsg. bleiben. Aus dem zweiten Prod. läßt sich durch gleiche oder ähnliche Behandlung kein Tb erhalten. MARIGNAC (I, 289). [Vorbehandlung durch Fällen der Oxalate s. unter ϑ), S. 498.]

Die Anteile des Samarskits, deren Nitrate beim Schm. am beständigsten, und deren Sulfate in weniger als 30 Vol. gesättigter K_2SO_4-Lsg. l. sind, werden in Formiate übergeführt. Sind sie reich an Tb (At.-Gew. 150 und höher), so wird die Lsg. eingekocht, bis sich Salz auszuscheiden beginnt, und dann mit demselben Vol. A. versetzt. Verfährt man mit dem beim Abkühlen erhaltenen Salz ebenso und wiederholt die Behandlung, so wird Y gut entfernt. Überwiegt dagegen Y, so dampft man die Formiatlsg. zur Trockne, pulvert sehr fein und kocht wiederholt einige Min. mit kleinen Mengen W. aus. In jedem Falle müssen Zwischenprodd. sehr oft ebenso behandelt werden. Mit dem Tb reichern sich die Beimengungen, deren Doppelsulfate weniger l. sind, an. Beim fraktionierten Schm. der Nitrate ist das erste Prod. fast reines Tb. J. G. C. DE MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [3] **3**, (1880) 422 [II]). Die Ergebnisse können bestätigt werden. H. E. ROSCOE (*Ber.* **15**, (1882) 1275; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 277). — Behandelt man Ytteritoxyde [aus Orthit, von der Ce-Gruppe durch K_2SO_4 getrennt; stark gelb, wohl durch Tb) vom Aeq.-Gew. RO = 89.4 bis 94.1 mit k. verd. Ameisensäure unter Vermeidung jeder Erwärmung, läßt aus der klaren, schwach rosaroten Fl. Salz auskrist., dampft die Mutterlauge über CaO bei Zimmertemp. unter vermindertem Luftdruck ein und fährt so fort, so erhält man in der wl. ersten Fraktion fast farblose Kristalle mit dunkelgelbem Oxyd

vom Aeq.-Gew. RO = 103.0 (Tb_2O_3), in der zweiten bis vierten rosarote bis fast farblose Kristalle mit gelbem bis sehr hellgrauem Oxyd, RO = 99.0, 95.34 und 93.17 (Er_2O_3) und in der Mutterlauge vorwiegend Y_2O_3 (RO = 81.36). Systematische mehrfache Wiederholung des Verf. mit den einzelnen Fraktionen ergibt schließlich (mit zunehmender Löslichkeit) 3 Fraktionen: 1. RO = 120.0, tief orangegelbes Gemenge des braunen *Terbium*-Oxyds (RO = 121.57) und des hellgelben *Gadolinium*-Oxyds (RO = 119.90), in dem Ceritelemente, namentlich Di und Sm, angereichert sind; 2. RO = 91.70, vorzugsweise Erden mit Absorptionsspektra, aber auch noch erheblich Y, wahrscheinlich Tb-haltig wegen Gelbfärbung des Oxyds, durch Ameisensäure nicht merklich weiter zerlegbar, aber durch teilweise Zers. der Nitrate und weiter durch Na_2SO_4 [s. Verf. c^1, γ^1), S. 518 und Verf. a, γ^2), S. 492]; 3. RO = 80.50, fast weißes Oxyd, überwiegend *Yttriumoxyd* mit Spuren von Er und vielleicht Yb, durch Fällungen in saurer salpetersaurer Lsg. [Verf. c^1, γ^2), S. 515] weiter zu reinigen. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 89).

Man fügt zur sd. Nitratlsg. (20%ig, wenn viel Cerit- und Terbinerden vorhanden sind; sonst 30%ig) so lange $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., bis eben bleibende Trübung entsteht, beseitigt diese durch einige Tropfen Essigsäure, versetzt h. mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge möglichst konz. NH_4CO_2H-Lsg., kocht wieder, saugt nach völligem Erkalten den dicken kristallinischen Nd., in dem Cerit- und Terbinerden angereichert sind, scharf ab, verglüht zu Oxyd und wiederholt mit diesem das Verf. Das Filtrat fraktioniert man entweder unter Eindampfen weiter oder führt in Oxalat und Oxyd über. So steigt bei einem Oxydgemisch vom At.-Gew. 122.7 (hauptsächlich Y und Terbinerden) das der Kopffraktion in der 4. Reihe auf 147.6, nachdem die Kristallisationen schon vorher erbinerdefrei geworden sind. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 33); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 17). — Vereinigung des Verf. mit der Krist. der Äthylsulfate s. unter ν), S. 504.

η) **Acetate.** — Durch fraktionierte Krist. der Acetate [S. 420] lassen sich Y, Gd und Tb nicht trennen. U. MÜLLER (32); MEYER u. MÜLLER (17). [S. a. S. 496.]

ϑ) **Oxalate.** — Das Oxalat des *Yttriums* ist in verd. H_2SO_4 löslicher als das des *Terbiums* und *Erbiums*. Man zieht aus Gadolinitoxalaten das $Y_2(C_2O_4)_3$ durch 2%ige H_2SO_4 aus, glüht den Rückstand, verwandelt in das Nitrat und sättigt die nicht zu verd. Lsg. mit gepulvertem K_2SO_4. Tb fällt aus, Er bleibt gel. Oder man tropft in die wenig H_2SO_4 enthaltende Gadolinitnitratlsg. KHC_2O_4-Lsg., bis eben ein bleibender Nd. entsteht, läßt stehen, fällt das Filtrat mit derselben Menge KHC_2O_4 wie vorher usf. Die ersten kristallinischen rosenrot gefärbten Ndd. geben ein dunkelgelbes Oxyd, die späteren immer blasser werdenden, die sich weniger gut absetzen, ein weniger gefärbtes, zuletzt weißes. MOSANDER (*Phil. Mag.* [3] **23**, 241; *Ann.* **48**, (1843) 222). Aus dem aus Gadolinit durch fraktioniertes Schm. der Nitrate zu erhaltenden, im wesentlichen aus Y und Tb bestehenden Gemisch [vgl. unter ζ), S. 497] läßt sich durch Lösen der Oxyde in dem 8- bis 10fachen Gew. HNO_3, fünfmaliges Fällen der mit gleich viel W. verd. sd. Lsg. durch k. Oxalsäurelsg. und je 24-stündiges Stehen das *Yttrium* in der Mutterlauge anreichern. Weitere systematische Behandlung der vereinigten Ndd. liefert zuletzt die wl. Anteile Y-arm. Weitere Scheidung mit Ameisensäure. MARIGNAC (I, 289). Die in K_2SO_4 unl. Anteile der Gadoliniterden liefern nach Entfernung der Ceritoxyde durch teilweise Fällung mit Oxalsäure eine gelbe Erde mit dem At.-Gew. 279, die l. eine gelbe mit dem At.-Gew. 314.2 und beim Schm. der Nitrate ein rotes Oxalat (Oxyd mit starken Er-Absorptionslinien) vom At.-Gew. 333.1. P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1**, (1878) Nr. 8, 8). Fällen der Nitrate mit Oxalsäure führt zur Trennung des Y vom Tb. P. T. CLEVE (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1225).

Beim Fällen der Oxalate aus stark salzsaurer Lsg. aus einem Gd, Y, Er und Tb neben viel Nd und etwas Pr enthaltenden Gut bleiben die

farblosen Ytteritverbb. in Lsg. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 268). Setzt man zu der sehr stark salzsauren konz. Lsg. der durch NH_3-Fällung [s. unter β[4]), S. 489] erhaltenen Erden [Tb, Ho] vom At.-Gew. 158 h. konz. Oxalsäure, bis eben eine leichte Trübung entsteht und kühlt schnell ab, so liefern 4 Fraktionen ein Anfangsglied vom At.-Gew. 161.18 und ein Endglied mit 151.93. R. MARC (*Ber.* **35**, (1902) 2384).

Zieht man aus dem aus Euxenit gewonnenen Oxydgemenge mit sd. konz. wss. Ammoniumoxalat den l. Teil (aus 5.5 kg Oxyd 727 g) aus und fraktioniert, so erhält man nach etwa 6000 Umkristt. in 200 Reihen in den am schwersten l. Fraktionen die Oxalate der Cerit- und Terbinmetalle angereichert, in den Mittelfraktionen die von Ho, Er und Y und in den leichter l. die von Tu, Ad und Cp, während in den Mutterlaugen die Oxalate des Sc und Th konz. werden. Nach Abscheidung des Th durch H_2O_2 läßt sich das *Scandium* von den in der Oxalatfraktionierung nahe liegenden Elementen Ad und Cp durch wiederholtes Fällen mit Kaliumsulfat reinigen. Die Mittelfraktionen sind auf reines *Erbium* zu verarbeiten. Der in $(NH_4)_2C_2O_4$ unl. Rest der Oxyde kann durch das m-Nitrobenzolsulfonat-Verf. [S. 423] zur Darst. von *Holmium* [c[2], β), S. 535] nutzbar gemacht werden. O. HOLMBERG (*Ark. Kem. Min.* **4**, (1911) Nr. 2; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 228).

ι) **Tartrate.** — Das fraktionierte Krist. der NH_4-Doppeltartrate ist bei Tb-Er-Y-Gemischen praktisch nicht durchführbar. Man kann zwar eine Krist. erhalten, in der die Er-Elemente ein wenig angereichert sind. Sie läßt sich aber durch Wiederlösen in $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ nicht weiter fraktionieren. Die Lauge ist durch Eindampfen nicht zur Kristallisation zu bringen. Ebensowenig führt Hydrolyse durch W. zum Ziele. Nachdem aus der Lsg. der Erdmetall-Verbb. in $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ etwa die Hälfte durch Verd. mit W. und Erwärmen ausgeschieden ist, liefert das Filtrat auf erneuten Zusatz von W. keinen Nd. mehr, weil die frei gewordene Weinsäure die Hydrolyse zurückdrängt. Die Hydrolyse durch Ammoniak bietet günstige Aussichten für die Aufarbeitung von Gemischen, die reich an Erbinen sind, also z. B. für die aus Mineralien der Euxenitgruppe. Zerlegt man die $(NH_4)_2H_4C_4O_6$-Lsg. unter starkem selbsttätigem Rühren durch Fällen mit sehr verd. NH_3 in eine Reihe von Fraktionen, löst Fraktion I wieder in $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ unter Zusatz von etwas Weinsäure, fällt mit NH_3 etwa zur Hälfte, löst im Filtrate Fraktion II der ersten Reihe u. s. f. und stellt in jeder folgenden Reihe die Fraktion I und die letzte Lauge beiseite, so reichert sich *Erbium* in den Ndd., *Terbium* in den Lsgg. an. *Yttrium* dagegen konz. sich an keiner Stelle wesentlich, so daß sich das At.-Gew. mit fortschreitender Fraktionierung nur wenig ändert. Werden Er und Tb vorher weitgehend entfernt, so befriedigt das Ergebnis noch weniger. J. WUORINEN (*Über die Reindarst. und das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 16); R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 16).

κ) **Glykolate.** — Die Löslichkeit der Glykolate [s. a. S. 420] steigt vom Y zum La, Pr und Ce, deren Salze etwa die gleiche Löslichkeit besitzen, zum Sm und Gd, dessen Salz etwa $3^1/_2$mal so l. wie das des La ist. Trennungsverss. der *Terbine* von den *Erbinen* mit verschiedenen Gemengen haben zu guten Ergebnissen geführt. [Die Arbeitsweise s. S. 421.] G. JANTSCH u. A. GRÜNKRAUT (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 310, 317).

λ) **Succinate.** — Die durch Eintropfen von $Na_2C_4H_4O_4$-Lsg. in fast neutrale sd. Erdnitratlsg. mit nicht mehr als 2 bis $3^0/_0$ Oxyd allmählich entstehenden fein verteilten kristallinischen Ndd. bilden sich so langsam, daß das Gleichgew. sich einstellen kann, sind schnell zu filtrieren und ohne Verlust zu waschen. Das Verf. ist zur Trennung sehr zu empfehlen. Die

Elemente mit höchstem At.-Gew. (Er usw.) fallen zuerst, die mit niedrigstem (Y) konz. sich in den letzten Fraktionen. V. LENHER mit R. C. BENNER, sowie R. C. BENNER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 574, sowie **33**, (1911) 50). Man löst 100 g Ytteritoxyde aus Samarskit, die nach dessen Aufschluß mit HFl [S. 387], Überführung in Sulfat, Fällung der Oxalate, Überführung in Nitrate, Entfernung der Ceritmetalle durch K_2SO_4 [S. 417], Fällung der Oxalate und Glühen erhalten sind, in HNO_3, neutralisiert mit NH_3, verd. auf 1 l, erhitzt zum Sieden, versetzt mit gesättigter Natriumsuccinat-Lsg. in Anteilen von je 100 ccm, kocht nach jedem Zusatz 15 Min., filtriert und wäscht mit 400 ccm h. W., trocknet und verglüht zu Oxyd, vereinigt die Fraktionen mit nahe liegenden At.-Geww., nämlich von zwölf die 2., 3. und 4., die 5. bis 8. und die 9. bis 11. [so daß also die 1. und 12. bei Seite gestellt werden], verfährt wie vorher und vereinigt wieder Fraktionen mit ähnlichen At.-Geww. zu drei solcher Reihen. So erhält man in dem löslichsten Anteil (das fast weiße Oxyd ergibt ein Nitrat mit nur sehr schwachen Absorptionsbanden) *Yttrium* (At.-Gew. 93) mit (durch die Absorptionsspektra erkennbaren) kleinen Mengen Sm, Eu und Ho; im dritten, am wenigsten l. Anteil ein Gemenge von Y mit Tb, Ho, Eu, Sm und Er (gelbes Oxyd, At.-Gew. 139, Lsg. in HNO_3 blaßrot mit Absorptionsbanden). LENHER mit BENNER (575). Für die Trennung sind folgende Reihen der At.-Geww. charakteristisch: A. 130, 116, 104; B. 123, 115, 98.5; C. 114, 108, 99.7; D. 104, 97. Aus Monazit wurden 60 ccm gegen Methylorange neutrale Ytteritnitratlsg. mit 7.84 g Oxyden auf 1 l verd. und mit Bernsteinsäurelsg. behandelt, die einesteils mit NaOH gegen Phenolphthalein, andernteils mit NH_3 gegen Lackmus neutral gemacht worden war. Das Na-Salz scheint dem NH_4-Salz etwas überlegen zu sein. Die Trennung wird durch die Nitrate oder Acetate des Na oder NH_4 nicht begünstigt. Von Xenotim trägt man 95 g des feinen Pulvers in kleinen Anteilen in geschm. $(NH_4)HSO_4$ ein, zieht die grünliche M. mit etwas HCl enthaltendem W. aus, bis NH_3 keinen Nd. mehr gibt, fällt mit überschüssigem K_2SO_4, die Lsg. mit Oxalsäure, verglüht die Oxalate, führt in neutrale Nitrate über, tropft zu ihrer 6.83 g 1 enthaltenden sd. Lsg. 12.5 ccm 2%ige $Na_2C_4H_4O_4$-Lsg. unter Rühren und wiederholt die Behandlung mit dem Filtrat, wobei das Vol. auf 1 l gehalten wird. Es entstehen Fraktionen mit 112.5, 109.4, 105.7, 101.6, 98.5 At.-Gew. Gadolinit wird mit Königswasser oder HFl aufgeschlossen. Im ersteren Falle fällt man nach Abscheidung des SiO_2 mit $(NH_4)_2C_2O_4$, verglüht und löst in möglichst wenig HCl; im letzteren verwandelt man die unl. Fluoride in Sulfate, scheidet in beiden Fällen die Ceritgruppe durch überschüssiges K_2SO_4 ab, fällt die Lsg. mit Oxalsäure, verglüht, stellt aus 25 bis 27 g Oxyd 1 l neutrale Nitratlsg. her und fällt diese entweder (Gadolinit aus Langesundfjord) durch allmählichen Zusatz von 40 ccm 14 %ig. oder (Gadolinit aus Texas) durch Fraktionieren mit 5%ig. $Na_2C_4H_4O_4$-Lsg. Erhalten im ersteren Falle Fraktionen mit den At.-Geww. 113.8, 109.9, 108.0, 107.3, 105.6, 103.2, 98.1, 95.1; im letzteren 122.0, 117.0, 112.0, 112.0, 108.5, 103.0, 102.5. Von Fergusonit schm. man 105 g feines Pulver mit 400 g $KHSO_4$, zieht die gepulverte Schmelze mit Eiswasser aus, wäscht mit k. W., bis NH_3 keinen Nd. mehr gibt, fällt mit NH_3, löst in HNO_3, erhitzt mehrere Tage unter Ersatz des verdampfenden W., filtriert die Oxyde ab, neutralisiert das Filtrat, fällt mit Oxalsäure, verglüht, setzt zur HCl-Lsg. K_2SO_4, zur Lsg. Oxalsäure, verglüht, führt 10.85 g in Nitrate über, macht die Lsg. neutral gegen Methylorange, verd. auf 1 l und fraktioniert unter Rühren bei gleich gehaltenem Vol. durch je 25 ccm 5%ige $Na_2C_4H_4O_4$-Lsg. Fraktionen mit den At.-Geww. 115.4, 112.4, 110.5, 102.5. Euxenit gibt nach Aufschließen mit HFl, Überführung in Sulfate und Fällung mit K_2SO_4 aus der in Nitrate umgewandelten Lsg. Fraktionen mit den At.-Geww. 115.5, 112.7, 110.0, 108.2, 104.5, 102.5; Keilhauit nach ähnlicher Behandlung solche mit 116.5, 116.5, 108.0, 104.0, 104.0. Die Trennung erfolgt am schnellsten in Gemengen mit verhältnismäßig hohem At.-Gew. Werden aus Monazit die Er-Erden von den andern Gliedern der Y-Gruppe nach dem Chromat-Verf. getrennt, so ergibt eine 10 g Oxyde in 1 l enthaltende neutrale Nitratlsg. mit 5%ig. $Na_2C_4H_4O_4$-Lsg. Fraktionen mit den At.-Geww. 152.5, 154, 148.5, 139, 124. Eine nach dem Succinat-Verf. erhaltene Fraktion der Samarskit-Erden mit dem At.-Gew. 122.5 liefert bei weiterem Fraktionieren mit $Na_2C_4O_4H_4$ Fraktionen mit den At.-Geww. 133.0, 134.0, 131, 127.0, 122.5, 112.5, 103.0, während die Farbe der Oxyde zwischen fast reinem Weiß und Braun liegt. BENNER.

μ) **Phthalate.** — Erhitzt man die Lsg. der Ytterithydroxide in Phthalsäure allmählich, so kann man *Yttrium* und *Terbium* von *Erbium* und *Ytterbium* sowie den etwa vorhandenen Ceritelementen sehr schnell trennen. Die durch Hydrolyse fallenden basischen Salze lassen sich sehr gut absaugen. Arbeitet man so lange, bis die Absorptionsstreifen der Erbinmetalle verschwunden sind, so erhält man in guter Ausbeute ein für die Reinarst. von *Yttrium* sehr geeignetes Gut. Man löst z. B. aus den Oxalaten durch Glühen gewonnene Oxyde des Gadolinits mit dem At.-Gew. 101 (200 g) in HNO_3, fällt die sd. verd. Lsg. mit NH_3, wäscht mit h. W., schwemmt in k. W. zu einem dünnen Brei auf, fügt in kleinen Anteilen unter dauerndem Schütteln zu einer Aufschwemmung von Phthalsäure in W., bis völlige Lsg. eingetreten ist (gibt man die Phthalsäure zu den Hydroxyden, so erstarrt die M. plötzlich und ist schwer wieder in Lsg. zu bringen), prüft nach Verd. (auf 5 l) auf passende Acidität, indem man eine kleine Probe langsam unter gutem Durchrühren allmählich erwärmt und sieht, ob die Hydrolyse bei 55° bis 60° beginnt (setzt sie bei niedrigerer Temp. ein, so fügt man etwas Säure zu; tritt sie bei höherer Temp. oder nicht auf, so wird vorsichtig NH_3 zur Haupt-Lsg. gesetzt), erwärmt in einem hochwandigen emaillierten Topfe unter lebhaftem Rühren langsam auf 60°, saugt Fraktion I sofort scharf auf der Nutsche ab, ohne zu waschen, erwärmt das Filtrat auf 70° bis 80° und fällt das Filtrat von dieser Fraktion II, das noch 50% der angewandten Oxyde enthalten soll, sd. mit NH_3, löst die Hydroxyde von dieser Fraktion III (At.-Gew. 98) wieder in Phthalsäure und verfährt wie vor, wodurch man eine dritte Fraktion mit dem At.-Gew. 95.5 bis 96.0 erhält. Arbeitet man mit dieser weiter, so gelangt man zum At.-Gew. 93.8 für die dritte Fraktion und in vier weiteren Arbeitsreihen bis zu 90.0, also zu stark angereichertem Y. Im Interesse einer guten Ausbeute werden auch die Fraktionen I und II jeder Reihe weiter geschieden und die Prodd. mit den gleichwertigen aus den Fraktionen III vereinigt. Zu dem Zwecke müssen die basischen Phthalate durch HNO_3 zers. und dann durch NH_3 in Hydroxyde übergeführt werden, die man wieder in Phthalsäure löst. Unter 95 nimmt das At.-Gew. infolge wachsender Beimengung von Tb nur langsam ab. Deshalb verfährt man besser folgendermaßen: Hat man über die Hälfte der angesammelten Oxyde bis zum At.-Gew. 95 bis 96 an Y angereichert, wobei der größte Teil der Er-Elemente in die leichter hydrolysierbaren Anteile übergegangen ist (vorher sind natürlich Yb, Sc und Th bereits beseitigt), so entfernt man zunächst den größten Teil des *Terbiums* (Gd) (geschieht dies vor der Phthalathydrolyse, so wird die Ausbeute an Y wesentlich schlechter), indem man zur Nitratlsg. (100 g R_2O_3 in 1400 g W.) bei 45° unter Rühren 300 g fein gepulvertes wasserfreies N a t r i u m s u l f a t in kleinen Anteilen setzt und 12 Stunden stehen läßt. Aus dem Filtrat erhält man 85% der Oxyde mit dem At.-Gew. 93. Wiederholt man mit ihnen die Na_2SO_4-Fällung und läßt eine Reihe von zwei oder drei Fraktionen mit Phthalsäure folgen, so verschwindet das Absorptionsspektrum des Er völlig und sinkt das At.-Gew. auf 89 bis 90. Durch nochmalige Fällung mit Na_2SO_4 ist es sicher auf 89 zu bringen. Begnügt man sich mit 25% Ausbeute der angewandten Oxyde, so kann man schon durch die erste Na_2SO_4-Fällung allein zum At.-Gew. 89.8 kommen, falls man eine Lsg. mit $R_2O_3 : H_2O = 1:9$ verwendet. Das Verf. liefert mindestens 10% Ausbeute vom Ausgangsgut, übertrifft also andere Methoden darin. Außerdem arbeitet es bei Darst. größerer Mengen schneller. J. Wuorinen (*Über die Reindarst. u. das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 20); R. J. Meyer u. J. Wuorinen (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913), 17). Über die völlige Reinigung des Y vom Tb s. die Jodat-Methode unter c², ζ) [S. 540]. — Über die Verwendbarkeit des Verf. s. a. Verf. 5. unter c¹, κ⁴) [S. 528].

ν) **Äthylsulfate.** — Die durch doppelte Umsetzung der völlig H_2SO_4-freien Sulfate der seltenen Erdmetalle mit Baryumäthylsulfat dargestellten Äthylsulfate gestatten durch Krist. aus W. oder A. [vgl. S. 423] sehr wirksame Trennungen in dem Sinne: Tb-Y, Ho-Dy, Er-Yb. Ist die größte Menge der Ceritelemente vorher durch K_2SO_4 abgeschieden, so geht der Rest mit den *Terbinen* sehr leicht in die ersten Fraktionen. Diese enthalten, wie fast alle Fraktionen, auch *Yttrium*. Dieses wird sehr schnell Hauptbestandteil. Indessen bleibt das At.-Gew. in der Nähe von 97 wegen der Schwierigkeit, das Y von kleinen Mengen Terbium zu trennen. In den Lsgg. verschwindet indessen Ho leicht, und man erhält davon freie *Erbium*-Laugen. Andererseits ist es außerordentlich schwierig, das Er aus den an Ho reichen Fraktionen abzusondern. G. Urbain (*Compt. rend.* **126**, (1898) 835; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 376 [II]; *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 251, 253, 254 [III]). Die Darst. größerer Mengen der Äthylsulfate ist ziemlich umständlich und zeitraubend, weil die Erdmetallsulfate verhältnismäßig wl. sind und das $BaSO_4$ sich sehr schlecht filtrieren läßt. Die Menge des Guts verringert sich ständig durch Mitausscheidung kleiner Mengen der Sulfat-Oktohydrate, weil die Äthylsulfate in Lsg. hydrolysieren [auch C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 183)], auch wenn man jede Spur freier H_2SO_4 vermeidet und stets bei niedriger Temp. eindampft. Man muß von vornherein sehr erhebliche Mengen in Arbeit nehmen, wenn man die Fraktionierung genügend weit führen will, weil die Löslichkeit der Äthylsulfate in W. und in A. außerordentlich groß ist. Man gelangt recht bald zur Abscheidung der Er-Elemente in den leichter l. Anteilen, wenn man beim Ausgange von Gadoliniterden vom At.-Gew. 101 und von angereichertem Y-Gut vom At.-Gew. 96 mit 80%ig. A. arbeitet und langsam krist. läßt, während die Scheidung von Gd und Tb sehr langsam verläuft. Die Ausbeuten sind recht unbefriedigend. Vorteilhafter wäre es jedenfalls, zunächst den größeren Teil von Gd und Tb (z. B. mit Na_2SO_4 oder durch die Formiate) zu entfernen. Die Methode eignet sich für die Darst. von völlig reinem Y kaum. Wuorinen (11); Meyer u. Wuorinen (11). Die Äthylsulfate bilden nicht, wie die Bromate und Nitrate, übersättigte Lsgg. E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 61).

Mit den ersten Kristallen, die einen unbestimmten Ton haben, der nach Rosaorange geht, und deren Lsgg. ein schwaches Absorptionsspektrum aufweisen, häuft sich *Didym* [oder vielmehr stark verunreinigtes Nd, Urbain (II, 381)] an, obgleich sein von Ytteritelementen freies Äthylsulfat sll. ist. Zu seiner Abscheidung löst man (beim Ausgehen von Monazitsand) nach zwei Kristt. die ersten Kristalle in A., die daraus abgesetzten ersten in W., fällt mit Oxalsäure, glüht, löst in HNO_3, entfernt durch Eindampfen zum Sirup freie HNO_3 und fällt mit h. gesättigter K_2SO_4-Lsg. [und überschüssigem fein gepulvertem K_2SO_4 (a. a. O., 263)]. Urbain (III, 243). Ist die Hauptmenge des Di und der Terbinerden entfernt, so haben die Kristalle ein kleineres At.-Gew. als die Mutterlaugen und liegt die untere Grenze der Fraktionierung in der Nähe von 99 (sodaß hauptsächlich Y eingeschlossen sein muß). Die Gelbfärbung des Oxyds deutet auf die Ggw. von Tb. Im Spektrum erscheinen sehr schwach die Banden des Ho, Dy, Er und Di. Die Kristalle, die sich darauf bei dem Fraktionieren der Äthylsulfate absetzen, werden immer mehr rosafarben. Das Spektrum des Neo-Er wird stärker, das von X (Ho und Dy) allmählich schwächer. Man erhält dann Lsgg., die kein Spektrum des Ho mehr, aber zwei sehr schwache Banden (Tu) zeigen. Endlich schwächt sich selbst das Spektrum des Er ab, die Kristalle werden immer weniger rosa gefärbt und schließlich bleiben Mutterlaugen, in denen sich alle Verunreinigungen angesammelt haben. Nach Fällung dieser Lsg. mit NH_3 (Entfernung der Erdkalimetalle) und mit Oxalsäure (Entfernung von Fe, Al, Mn usw.) kann eine Erde mit dem At.-Gew. 151.5 abgeschieden werden, deren auf Hellrotglut erhitztes Oxyd keine Spur von Färbung zeigt. Urbain (III, 246).

Durch wiederholtes Krist. der Anfangsfraktionen mit einem bei

97 beginnenden At.-Gew. häufen sich *Terbine* (mit leichter Löslichkeit der Formiate) in den ersten Kristallen an. Nach einer genügenden Zahl (etwa 60) Kristt. ist die Farbe der ersten Oxyde dunkelorange, die der letzten weiß mit rosafarbenem Ton, während die Mittelglieder die gelbliche Farbe der Oxyde des Ausgangsgemenges haben. Die Endglieder, die noch etwas Er enthalten, liefern nach einigen Fraktionierungen vollkommen weiße Oxyde mit dem At.-Gew. 89 (*Yttrium*). Die durch Glühen der Oxalate bei niederer Temp. erhaltenen stark gefärbten Oxyde verlieren durch Glühen in H etwa 1‰ an Gew. und werden völlig weiß; die bei Weißglut erhaltenen sehr wenig gefärbten verlieren etwa 0.1‰. Führt man diese in ein Nitrat-Glas über, so gibt das Reflexionsspektrum im sichtbaren Teil nur die kaum sichtbare Bande λ 538 (Ho) und die kräftige λ 454 bis 450 (Dy). URBAIN (III, 255). [Vgl. a. S. 504 bei der Verarbeitung von Monazit.]

Aus den Endfraktionen, die Y, Yb und Er (schönes Spektrum von Neo-Er), aber keine Verbb. der Tb- und Ho-Gruppe mehr enhalten, läßt sich durch verschiedene Fraktionierungen *Yttrium* vom At.-Gew. 88.8 absondern. Zwischen den äußersten Grenzen 162 und 89 treten keine Zwischenglieder auf, die sich in Verbb. mit höherem und solche mit niedrigerem At.-Gew. zerlegen ließen. URBAIN (III, 254). Zunächst wird die Lsg. der Endfraktionen von Erdalkalimetallen, Fe, Mg, Al und Mn befreit durch Fällen mit NH_3, Lösen in HNO_3, Fällen mit Oxalsäure, Glühen und Überführen in Sulfate. Die daraus entweder bei niedriger Temp. oder bei Weißglut erhaltenen Oxyde haben den für Er kennzeichnenden rosafarbenen Ton und sind, selbst nach dem Durchfeuchten mit W., nicht gelblich oder chamoisfarben (Abwesenheit der Tb-Gruppe). Man führt in Nitrate über, scheidet diese durch Schmelzen in 18 Fraktionen und verarbeitet dann, wenn eine Fortsetzung dieser Behandlung wegen der Geringfügigkeit der Mengen nicht angängig ist, weiter durch Fraktionieren mit Ammoniak. Zu dem Zwecke fügt man zu der bis zur Farblosigkeit verd. Nitrat-Lsg. so viel verd. NH_3, daß ein schwacher Nd. entsteht, der gelatinös, leicht und klumpenfrei ist, kocht so lange, bis der Nd. sich in den dichtern, von der Fl. leicht durch Dekantieren zu trennenden und leicht waschbaren der basischen Nitrate verwandelt hat, und führt so von jeder der 18 Fraktionen 21 weitere aus. Die aus der 17. und 18. ergeben Y_2O_3 mit etwa 10% Ausbeute des Anfangsgemenges aus dem Monazitsand. At.-Gew. 90.2 und 88.8; aus dem Äschynit 91.2. Die ersten Fraktionen liefern ein Gemenge von *Erbium* und *Ytterbium*. Oxyd aus Monazitsand mit dem At.-Gew. 156.9, aus Äschynit 159.1. Die Fraktionen 6 bis 9 (aus Monazitsand) haben etwa gleiche At.-Geww. (133.8 bis 130.9), liefern aber durch etwa 20 weitere Fraktionen keine Verb. eines Zwischenelements. [Über Verss. zur Trennung des Yb vom Er s. bei der Kristallisation der Oxalate aus HNO_3, Verf. 5. unter c^1, $\varkappa^3$), S. 527.] URBAIN (III, 256). Das Oxydgemenge mit höherem At.-Gew. aus dem Monazitsand ist sehr viel weniger gefärbt als das entsprechende aus dem Aeschynit, enthält also mehr Yb, das kein Absorptionsspektrum zeigt, und dessen Sulfat sll. in wss. K_2SO_4 ist. URBAIN (III, 260). Dies trifft auch bei den Anfangsfraktionen im Vergleich mit den folgenden zu. Erstere haben bei gleicher Konz. ein weniger kräftiges Absorptionsspektrum als letztere und schwächere Rosafärbung. URBAIN (III, 259).

Die aus dem *Aeschynit* stammenden Ytteritelemente werden in drei Gruppen geschieden, in denen die Oxyde entweder schwach basisch oder stark basisch und durch K_2SO_4 leicht fällbar oder stark basisch und durch K_2SO_4 weniger leicht fällbar sind. Die zweite Gruppe wird mit K_2SO_4, die erste und dritte durch die Äthylsulfate fraktioniert. In der ersten Gruppe haben die Anfangsfraktionen, die von der Hauptmenge der Terbine durch K_2SO_4 getrennt sind, ein niedrigeres At.-Gew. als die Mutterlaugen. Ist die Menge der Terbine etwas beträchtlich, die des Er und Yb klein, so zeigt sich das Gegenteil. In gewissen Fällen werden sogar die anfangs wechselnden At.-Geww. kleiner und gehen durch einen niedrigsten Wert, der sehr nahe bei dem des Y liegt. In der dritten Gruppe verändert sich die Absorption wie früher beschrieben. Indessen geben die ersten terbinreichen Fraktionen ein fast reines Ho-Spektrum, das bei starker Schichtendicke noch sehr schwach

einige der stärksten Banden des Er zeigt. Das Fraktionieren dauert mehrere Monate und liefert nach etwa 60 Kristallisationsreihen 9 Fraktionen mit den At.-Geww. 143.6 bis 103.3 in den 6 ersten und 99.0 in den folgenden Fraktionen. Die Oxyde bleiben orangefarben von der ersten Fraktion, die sehr dunkel ist, ab bis zur siebenten, die äußerst schwach gelblich getönt ist. Die beiden letzten Fraktionen haben schwach rosafarbene Oxyde. Ausbeute an terbinfreien Oxyden etwa 25%. URBAIN.

Bei der Verarbeitung von *Monazitsand* befreit man die Ytteritverbb. von viel Di durch Versetzen der stark konz. Nitrat-Lsg. mit h. gesättigter K_2SO_4-Lsg. und fein gepulvertem K_2SO_4 zum größten Teil, fällt die Lsg. mit NaOH, wäscht die Hydroxyde sorgfältig, löst in möglichst wenig HCl, fällt mit Natriumthiosulfat [S. 86 und 492] und wendet auf den Nd. das Acetylacetonat-Verf. [S. 88] an. Aus der Lsg. werden die Oxyde dargestellt. Den Nd. der Doppelsulfate verwandelt man in Hydroxyde, löst in Ameisensäure und konz., wobei die Hauptmenge des Di sich abscheidet und viel Ytteritelemente mit niederreißt. Die sirupartigen Mutterlaugen verd. man mit W., fällt die Oxalate, verglüht zu Oxyden und vereinigt diese mit den nicht durch $Na_2S_2O_3$ gefällten, verwandelt in Sulfate, fraktioniert die Äthylsulfate und fällt die letzten Mutterlaugen, die nur noch das Spektrum des Er zeigen, gebrochen mit Ammoniak. Die Mittelglieder, die nur sehr wenig Verbb. mit Absorptionsspektrum enthalten, gaben nach etwa 100 Fraktionsreihen in mehr als 4 Monaten 10 Fraktionen mit den At.-Geww. 105.3, 101.3, 96.8, 96.7, 94.7, 94.5, 94.1, 95.6, 119.9, 148.3. In den *Anfangskristt. mit dem At.-Gew. 97* ist kein Element mit annähernd diesem At.-Gew. in schätzbarer Menge enthalten. Befreit man nämlich die Verbb. roh von dem größten Teil Nd durch K_2SO_4 und krist. wieder als Äthylsulfate, so sammelt sich Di in den ersten Anteilen an und verteilen sich die sehr geringen Mengen anderer absorbierender Verbb. durch die ganze Fraktionsreihe in der Reihenfolge Dy, Ho, Er. Führt man nach etwa 60 Kristallisationsreihen die verschiedenen Anteile in Oxalate über und verglüht diese, so ändert sich die Farbe der Oxyde ständig von Dunkelorange am Anfang zum rosa getönten Weiß am Ende. URBAIN (III, 262). Die vierte Fraktion gibt nach Überführung in die Formiate einen Sirup, der durch Krist. der Oxalate aus HNO_3 nicht befriedigend geschieden werden kann. Die fünfte bis achte Fraktion weisen die At.-Geww. 97.1, 96.2, 94.3 und 91.3 auf. Die siebente und achte Fraktion, deren Oxyde weiß sind, liefern durch Schm. der Nitrate, Fällen durch verd. NH_3 und Krist. der Oxalate aus HNO_3 [im Original der Nitrate durch Oxalsäure] ein Gemenge von Y- und Tb-Verbb. (At.-Gew. 88.8), das die Hauptmenge des Ausgangsgemenges bildet. URBAIN (III, 268). Werden die Oxyde der drei ersten Fraktionen gesondert in Formiate verwandelt, so gibt das Konz. der verd. Lsgg. einen reichlichen weißen mikrokristallinischen Nd. der wl. Terbinformiate (mit Spuren Di). Die Mutterlaugen weisen absorbierende Ytteritmetalle, namentlich Ho, auf. Die gef. At.-Geww. sind bei dem ersten Oxydgemenge 151.1, 149.8, 137.6; bei dem zweiten 147.4, 142.7; bei dem dritten 129.3, 127.9, 117.8. Aus den Fraktionen 127.9, 129.3 und 137.6 läßt sich *Dysprosium* anreichern. Vereinigt man die Fraktionen 127.9 und 129.3 und krist. die Oxalate gebrochen aus HNO_3, so erhält man ein Oxyd mit dem At.-Gew. 137.7. Dieses liefert nach Vereinigung mit der Fraktion 137.6 als Oxalat aus HNO_3 Oxyde mit 139.3 und 133.9, während die mit den zweiten Oxalaten vereinigten Mutterlaugen ein Oxyd mit dem At.-Gew. 127.8 geben. Das grünlich getönte Nitratglas dieser Fraktionen weist besonders die charakteristische Bande des Dy (mit einer schwachen des Ho) auf. Durch Krist. der Oxalate aus HNO_3 liefern die Fraktionen mit dem At.-Gew. 139.3 drei Fraktionen mit den At.-Geww. 145.6, 138,2 und 126.5, die mit dem At.-Gew. 145.6 drei weitere mit 150.2, 147.6 und 139.8, die mit dem At.-Gew. in der Nähe von 138 zwei mit 140.2 und 125.6. URBAIN (III, 265, 268).

o) **Chromate.** — Das Verf. von MUTHMANN u. BÖHM [S. 425] gibt verhältnismäßig einfach reines *Yttrium*, hat keinen Wert für die Trennung der andern

Glieder der Gruppe, C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 184); eignet sich sehr zur Trennung des Y vom Gd und Tb, während zur Trennung von Er (in Übereinstimmung mit POSTIUS) die Vereinigung mit anderen Verff. unerläßlich scheint. Es führt auch zu völlig reinem Y. [S. dazu S. 541.] J. WUORINEN (*Über die Reindarst. u. das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 9); R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 10).

π) **Arsen-, Eisen- und Kobaltverbindungen.** — Über Verwendbarkeit der *Kakodylate* s. S. 426; über Fällungen mit *Kaliumferrocyanid* unter γ^2) [S. 492] und besonders unter c^1, ν) [S. 532]; mit *Kobalticyanid* Verf. 3. unter c^1, ν) [S. 533].

b) Terbingruppe.

b¹) Trennungsverfahren im allgemeinen.

Die hier nicht aufgeführten Verff. siehe unter a) und b²).

α) **Nitrate.** α¹) *Saure Lösungen.* — Krist. man die an Sm reichsten Bestandteile der Samarskiterden aus rauchender HNO_3 (D 1.45), so reichert sich zwischen dem wl. Sm und dem ll. Gd das Europium (Σ) an, E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 728); ist aber durch mehr als 800 Kristt. nicht zu isolieren. Die Löslichkeit wächst vom Gd aus mit steigendem At.-Gew. (während sie bei den Cerit-Verbb. sinkt). E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019 [II]). Diese Krist. des Nitrats kann zur vorläufigen Reinigung des Gadoliniums nach Schm. der Nitrate dienen. [S. a. S. 508.] C. BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 493). Es ist unbequem, dauernd mit h. hoch konz. HNO_3 zu operieren. Bei der Verarbeitung eines dunkelgelben Roh-Gd_2O_3 vom At.-Gew. 153.6 mit Spuren von Sm, Eu, Dy und viel Tb konnte kein besonders günstiger Erfolg erzielt werden. Vorzuziehen ist die fraktionierte Fällung mit NH_3. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 39); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 22).

α²) *Doppelnitrate.* — Durch seine leichtere Löslichkeit (etwa 5 g in 100 ccm) in HNO_3, D. 1.3, läßt sich das *Magnesiumsalz* $Mg_3Gd_2(NO_3)_{12},24H_2O$ von der entsprechenden Verb. des Sm (etwa 3 g Salz in 100 ccm) unter günstigen Bedingungen durch etwa 4 Fraktionen trennen. Zur Scheidung des Sm vom Eu [auch DEMARÇAY (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1484)] sind etwa 8 bis 10, des Eu vom Gd 10 Fraktionen nötig. Y, das in größeren Mengen stört, wird als Nitrat mit den am leichtesten l. Anteilen (Y, Tu, Er) auskrist. DEMARÇAY (II).

Setzt man, sobald die Mg-Doppelnitratlaugen nicht mehr krist., *Magnesiumwismutnitrat* ($Mg_3Bi_2(NO_3)_{12},24H_2O$) zu [vgl. die eingehenden Angaben auf S. 412], so kann man ohne große Substanzverluste weiter fraktioniert krist. und gelangt zur Trennung von Samarium und Europium, zwischen die sich Bi schiebt, sowie, wenn auch schwieriger, zu der des Eu, dessen Mg-Doppelnitrat etwa die gleiche Löslichkeit wie die des Bi besitzt, von der leichter l. Gadolinium-Verb. G. URBAIN u. H. LACOMBE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 792; **138**, (1904) 84, 628). Enthalten die ersten Mittelfraktionen kein Bi mehr, so ist Sm quantitativ von Eu getrennt, das nach Entfernung von Bi durch H_2S und des Mg rein erhalten wird. Das Gd gelangt schnell an das Ende. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 275; *Chem. Ztg.* **33**, (1909) 745). Das Eu ist durch Samarium verunreinigt. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 195). Fraktioniert man es [Vorbehandlung des Monazitguts s. S. 411] als Mg-Bi-Nitrat aus 50%ig. HNO_3 weiter, so wird es

von Sm befreit. Aus 30 kg rohem Doppelnitrat erhält man in 2 Jahren an Oxalaten des Eu unter 100 g, des Sm 5 kg, des Gd 4 kg. C. JAMES u. J. E. ROBINSON (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1365). — Man entfernt aus den nach dem Bi-Verf. erhaltenen Endlaugen Bi, führt in die Chloride über, fällt fraktioniert mit *Natriumsulfat*, bis die Absorptionslinien des Er und Ho verschwunden sind, und das hinterbleibende Gut (Eu mit wenig Sm, Gd, Tb, Dy) so lange weiter, wie es ohne merklichen Verlust an Eu möglich ist, verwandelt das in den Na_2SO_4-Ndd. enthaltene Oxyd in Mg-Doppelnitrat und fraktioniert unter Zusatz von Mg-Bi-Nitrat. Die Mittelfraktionen ergeben ein noch etwas Gd enthaltendes Europium. W. PRANDTL (*Ber.* **53**, (1920) 1726). — Die Krist. der Mg-Doppelnitrate unter Zusatz von Bi-Salz bleibt noch äußerst langwierig. U. MÜLLER (40); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (22). [S. a. oben JAMES u. ROBINSON.]

Über die Verwendung des *Nickel*-Doppelnitrats s. unter b², β) [S. 508].

α³) *Basische Nitrate.* — Fraktionierte Fällung mit *Ammoniak* kann zur Reinigung von Gadolinerde benutzt werden. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 393). *Gadolinium* und *Terbium*, die nach der Abscheidung des Sm aus der konz. neutralen Lsg. der Nitrate des Orthits mit K_2SO_4 hinterbleiben, werden durch teilweises Fällen der Nitrate mit verd. NH_3 getrennt. Das zuletzt ausfallende Gd reißt die letzten Reste *Samarium* mit, die bei Wiederholung des Verf. in die ersten Ndd. gehen und durch K_2SO_4 aus der konz. neutralen Nitratlsg. gefällt werden. A. BETTENDORFF (*Ann.* **270**, (1892) 378). Mit verd. NH_3 liefert die durch Na_2SO_4 erhaltene wl. Fraktion mit RO = 120 bis 119 [S. 492] durch eine lange Reihe teilweiser Fällungen Fraktionen mit RO = 123.80 bis 123.30, 121.30 bis 120.80 und 119.7. Das erstere braune (wie durch $FeSO_4$ gefälltes Au) Tb_2O_3 ist nach dem Glühen dunkelbraun, fast schwarz, glasähnlich, entwickelt mit HNO_3 reichlich Gas. Die zweite Fraktion ist gelb [Ho-haltig], die dritte fast weiß (Gd_2O_3). Aus dem durch die Formiate [S. 498] erhaltenen tief orangegelben Oxyd mit dem Äq.-Gew. RO = 120.0 lassen sich braunes Tb_2O_3 (RO = 121.57) und sehr hellgelbes Gd_2O_3 (RO = 119.50) abscheiden. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 95, 91).

Das Verf. ist sehr geeignet zur Trennung des Tb vom Gd [s. a. S. 509] und arbeitet besonders schnell, wenn man, statt in der Kälte durch NH_3 schleimige Hydroxyde zu fällen, in der Hitze durch NH_3-Gas sehr gut filtrierbare basische Nitrate erzeugt. Die ältere Angabe, daß sie die Fraktionierung beeinträchtigen, ist nicht richtig. Man entw. in einem $^1/_2$ l-Kolben aus NH_4Cl-Lsg. durch Zutropfen bestimmter Mengen KOH von bekanntem Gehalt (auf 1 g Erdoxyd vom At.-Gew. 156 sind etwa 6 ccm 10%ig. KOH nötig) NH_3 und führt dieses durch einen Dampfstrom auf den Boden eines größeren Kolbens mit sorgfältig neutralisierter 2- bis 3%ig. sd. Erdnitratlsg. Erleichtert wird die Hydrolyse durch die Ggw. einer schwachen Säure. Man neutralisiert die Erdlsg. über und nimmt die Trübung durch Essigsäure fort. Auf diese Weise gewinnt man aus rohem Gd_2O_3 vom At.-Gew. 154.6, das neben beträchtlichen Mengen Tb wenig Nd, etwas mehr Sm sowie Spuren von Dy und Ho enthält, in 12 Reihen (etwa 30 Fällungen), wobei nach 3 Reihen jede Fraktion in Oxyd verwandelt wird, in wenigen Wochen drei Teile: Kopffraktion vom At.-Gew. 153.2 mit lichtgelbem Gd_2O_3, das etwas Nd, kein Tb aufweist; an Sm reiche Mittelfraktion von der Farbe des Ausgangsoxyds; dunkelbraune erbinerdehaltige Tb-Fraktion. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 41); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 24).

β) **Formiate.** — Beim Konz. der verd., aus Verbb. mit dem ungefähren At.-Gew. 97 nach Kristallisation der Äthylsulfate erhaltenen Formiat-Lsgg. [vgl. S. 504] scheiden sich aus den ersten wl. *Terbin*-Verbb. ab, während

die absorbierenden Verbb., namentlich des *Holmiums*, in der Mutterlauge bleiben. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 265).

γ) **Stearate.** — Die Stearate der Terbinmetalle sind zum Konz. und Trennen der Einzelbestandteile geeignet. Man verglüht die Oxalate aus Monazit, führt in Nitrate über, krist. die Magnesiumdoppelnitrate, bis sich $Mg(NO_3)_2$ abscheidet, entfernt dadurch in den Kristallen den größten Teil des Ce, La und Di; behandelt die Lsg. mit Kaliumsulfat, kocht den unl. Teil mit NaOH, löst in HNO_3, fällt die verd. Lsg. mit verd. NH_3, löst in Ameisensäure, trennt durch langsames Abdampfen in fünf große Fraktionen, wandelt die beiden ersten in Nitrate um und fällt fraktioniert als Stearate. 39 Reihen von 141 Fraktionen liefern ein *Europium* vom At.-Gew. 153, mit etwas Er und einer sehr schwachen Spur Sm. Aus den Fraktionen anderer Reihen wird ziemlich reines *Samarium* (At.-Gew. 149.8), das namentlich frei von anderen Gliedern der Gd-Gruppe ist, und unreines *Gadolinium* (At.-Gew. 156, mit etwas Er, Sm und Eu) erhalten. Die l. Doppelsulfate liefern in 18 Reihen von 57 Fraktionen praktisch reines Eu (At.-Gew. 152.5). HILL bei C. W. STODDART u. C. W. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1085).

δ) **Andere Verfahren.** — 1. Die Fraktion 4. nach J, a, β[3]) [S. 488] löst man in W., fällt die Oxalate, verglüht, löst die Oxyde in $HBrO_3$ und fraktioniert die *Bromate* lange. Gadolinium erscheint am wenigsten l. Ende sehr rein. Die Fraktionen zwischen Gd und Dy enthalten Terbium. Die Lsgg. zeigen ein Absorptionsband in Blau, während das Oxyd fast schwarz ist. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 45). [S. a. S. 509, 510.] — 2. Das *Glykolat*-Verf. nach JANTSCH u. GRÜNKRAUT [S. 420 und 499] trennt schnell Sm von Gd, reichert aber Tb nicht merklich an. L. JORDAN u. B. SM. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2614). — 3. Obgleich das *Pyromucat* und das *1,2,4-Bromnitrobenzolsulfonat* des Tb gut definiert sind, scheinen sie zur Trennung von Gd nicht brauchbar zu sein. Die Löslichkeiten sind wohl nicht sehr verschieden. A. J. GRANT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2653).

4. Erwärmt man das aus den ll. Doppelsulfaten des Monazits erhaltene Oxydgemenge (größtenteils Gd und Dy, wenig Tb, Ho und Nd) mit *Dimethylphosphorsäure* bis zur völligen Umsetzung, verd., löst die dicke M. unter Rühren in W. und nimmt nach Verf. 29. im Abschnitt G. [S. 424] die Fraktionen I bis III bis zu 95°, IV und V durch Eindampfen der Mutterlauge von III, so reichert sich Gd in den mittleren an. Von den andern enthält I (Oxyd braungelb) viel Dy, wenig Ho, II (schokoladenbraun) wenig Dy und Tb, V (rotbraun) sehr wenig Nd und Dy. J. C. MORGAN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 15; *Chem. N.* **109**, (1914) 14). Das Verf. konzentriert sehr schnell und vollständig Eu und Sm und entfernt sie vom Gd. Die Hauptmenge des Tb wird in den unl. Fraktionen abgeschieden. Doch bleiben Spuren (die Gd_2O_3 gelbbraun färben) beim Gd. Letzteres wird sehr rein aus den mittleren Fraktionen gewonnen. JORDAN u. HOPKINS.

b²) Verfahren für die Einzelelemente.

α) **Europium.** — Rein durch Krist. der Mg-Doppelnitrate, zuletzt mit Mg-Bi-Nitrat; oder unter darauf folgender Behandlung mit K_2SO_4, Fällen mit NH_3, Krist. der Formiate und fraktioniertes Fällen der Stearate; oder durch die Bromate. [Näheres unter b¹, α); b¹, γ); b¹, δ).]

β) **Gadolinium.** — 1. Meist nach einer Vorscheidung [s. unter b¹)], z. B. durch Krist. der Mg-Doppelnitrate, durch fraktioniertes Fällen mit NH_3. [Näheres

unter 4.] Das Tb, das durch Spuren Tb_4O_7 jedes Erdgemisch gelb bis braun färbt, begleitet bei allen Krist.-Verff. das Gd hartnäckig. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 40); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 23). Zur Trennung von Sm ist das Bi-Verf. [s. unter b[1], α[2]), S. 505], zu der von Tb das Umkrist. der Pikrate [Abschnitt G., S. 422; beim Verf. 6., S. 509] geeignet. O. HOLMBERG (*Omframställning af ren Neodymoxid, Akad. Afh., Uppsala* **1906**, 112; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 133).

2. Krist. man *Nitrate* des Gd und Tb aus HNO_3 lange methodisch in Ggw. von viel *Wismutnitrat*, so gelangt man am l. Ende zu einem 4⁰/₀₀ Tb enthaltenden Gd. G. URBAIN (*Compt. rend.* **149**, (1909) 37).

3. Man führt Eu-freies Gut in das *Nickeldoppelnitrat* über, impft mit $Bi_2Ni_3(NO_3)_{12},24H_2O$ (sonst werden die Doppelsalze durch einfache verunreinigt), löst in HNO_3 (D. 1.3) und krist., geschützt vor dem Staub der Luft in Hartglaskolben. Gd wird am Anfang, Tb am Ende der Kristt. erhalten. G. URBAIN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 583; *Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 276). So behandelt man die Fraktionen der Mg-Doppelnitrate [Gruppe 4. auf S. 463], die leichter l. als Eu sind, nach Ansäuern, Fällen mit Oxalsäure, Waschen und Glühen. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 990).

4. Ganz allmählicher Zusatz von *Ammoniak* zu einem nach BETTENDORFF [S. 492], darauf durch Krist. der Nitrate aus rauchender Salpetersäure nach DEMARÇAY [s. unter b[1], α[1]), S. 505] vorgereinigten Gut liefert unter 2- bis 3-stündigem Rühren der Ndd. nach etwa 50 Fällungen reines Gd am einen, stark Tb-haltiges Gut am andern und Gd-Tb-Gemisch als Zwischenfraktion. Das Gd enthält noch Spuren von Sm, Dy, Tb und Y. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 197). Fällt man fraktioniert mit k. verd. NH_3, nachdem die schwächeren Basen durch Schm. der Nitrate entfernt sind und man das rohe Gd-Gut aus rauchender HNO_3 fraktioniert krist. hat, so gehen Tb und Sm in die ersten Fällungen. Das zunächst noch schwach gelbe Gd_2O_3 wird zuletzt fast rein weiß. Etwas Di wird durch eine Reihe neuer Kristt. des Nitrats aus HNO_3 entfernt. C. BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 398). Ist zu bestätigen. ERDMANN u. WIRTH (196). Sm geht, entgegen den Angaben von LECOQ DE BOISBAUDRAN und BENEDICKS, in die letzten Fraktionen. S. H. KATZ u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 784).

4ª. Man krist. die löslichsten Magnesiumdoppelnitrate von Ceritgut (Abfälle der Th-Fabrikation), die hauptsächlich Sm, Eu, Gd und Tb enthalten, oft mit Wismutnitrat [s. unter b[1], α[2]), S. 505] um, damit Sm am unl. Ende entfernt und Gd am l. konz. wird, und reinigt Gd von Spuren Bi durch H_2S, von Spuren Sm und Tb durch mehrere abwechselnde Fällungen mit frisch bereitetem NH_3 und umkrist. Oxalsäure. B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 343); C. C. KIESS, HOPKINS u. KREMERS (*J. Franklin Inst.* **192**, (1921) 802).

4ᵇ. Geeignete Ausgangsstoffe sind: an Tb reicher Euxenit mit viel Y und weniger Ceriterden, der wegen seines größeren Gehalts an Ceriterden und des bedeutend höheren Preises unvorteilhaftere Samarskit, sowie die empfehlenswerten Fraktionierrückstände von der Verarbeitung der Monaziterden. Man geht von mindestens einigen kg der Roherden aus, reichert das Gd zunächst an (wobei man es bei viel Ytteriterden mit den Ceriterden als K-Doppelsulfate abscheidet [S. 417], dagegen bei Vorwalten der Ceriterden ihre Hauptmenge als Mn-Doppelnitrate entfernt [S. 413 u. 463]), fraktioniert die Bromate [S. 494 u. 509] (wobei nacheinander die Ytterbin- und Erbinerden, zuletzt Y in die Laugen

gehen und besonders auf die restlose Entfernung des Y geachtet werden muß), behandelt die Kopffraktionen (Sm, Gd, Nd, Tb, Eu) mit dem Acetat-Verf. [S. 467 u. 496], zweckmäßig zusammen mit dem Mg-Bi-Nitrat-Verf. (wodurch die Ceriterden schnell entfernt werden), und trennt das braune Gemisch von Gd_2O_3 und Tb_4O_7 durch fraktioniertes Fällen mit NH_3 [S. 506]. So erhält man in einigen Monaten reines Gd_2O_2, das höchstens Spuren von Yb, Eu, Sm, Y und keine Erbinerden enthält. Das tatsächlich dargestellte Oxyd vom At.-Gew. 156 wies wegen ungenügender Bromatfraktionierung Y als Hauptverunreinigung auf. U. MÜLLER (47); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (29).

4°. Fraktionierte Fällung mit NH_3 entfernt die letzten Reste Sm aus einem mit Kaliumsulfat vorgereinigten Gd-Gut, das sich aus den durch CrO_3-Fraktionierungen erhaltenen Monazitendlaugen durch Fällen mit NH_3 ergeben hat (At.-Gew. 140 bis 147) [s. unter a, β[4]), S. 489] und Y, Sm und Nd enthält. Ausbeute 0.5 g Gd_2O_3. Man schüttelt das Gut in konz. neutraler Nitratlsg. 6 mal heftig je 3 Tage mit konz. K_2SO_4-Lsg. (wobei die letzte Fraktion mit dem At.-Gew. 154.78 dem Gd am nächsten kommt), behandelt den ungel. Teil einmal ebenso in der Ruhe und läßt eine lange Reihe von NH_3-Fällungen folgen. Ausbeute 0.5 g Gd_2O_3 (At.-Gew. 156.3) aus 10 g. Zur Entfernung der Verunreinigungen (Pt, Fe, Ca, Al) löst man das Oxyd in Säure, neutralisiert mit NH_3, leitet 6 Stdn. H_2S ein und fällt das eingeengte Filtrat mit NH_3 bei Ggw. von NH_4Cl, sowie nach Wiederholung der Fällung mit Oxalsäure. Zuweilen muß sich daran noch ein Krist. der eingeengten HCl-Lsg. schließen, wobei Fe noch in Lsg. bleibt, wenn sämtliches $Gd(NO_3)_3,5H_2O$ auskrist. ist. R. MARC (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 127). — [Weitere Fraktionierungen mit NH_3 s. unter 6.]

5. Man scheidet aus Gd-Gut Eu und die weniger l. Verbb. durch Krist. der Mg-Doppelnitrate in Ggw. von Mg-Bi-Nitrat ab, verwandelt die löslichen Anteile in die *Bromate*, fraktioniert diese, bis die am wenigsten l. Teile ein rein weißes Oxyd (Gd_2O_3) geben, verwandelt dieses Bromat in das Oxalat, erhitzt mit konz. H_2SO_4 bis zum Aufhören der Dämpfe, löst in W. und krist. auf dem Dampfbad. D. W. BISSEL u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 873). [S. a. JAMES u. BISSEL unter γ).] Das Verf. [vgl. a. unter a, δ), S. 492 und b[1], δ), S. 507] ist in Ggw. von Nd zur Reinigung orangebrauner Gemenge von Gd_2O_3 mit Tb_2O_3 [Tb_4O_7?] zeitraubend, liefert aber durch fast vollständige Entfernung der letzten Spuren Tb ein nahezu farbloses Gd_2O_3 (hell cremefarben). Kleine Mengen Nd und Sm sind durch das Dimethylphosphat-Verf. [S. 424 und unten] zu beseitigen. JORDAN u. HOPKINS.

6. Aus dem durch die *Nitrobenzolsulfonate* [Verf. 27 im Abschnitt G., S. 424] aufgearbeiteten Gut werden die Fraktionen 82 bis 86, 88 bis 94, 96 bis 99 und 103 bis 105 vereinigt und 22 mal fraktioniert. Von den 12 Fraktionen liefern 1 bis 4 20 g Gd_2O_3, das nur Spuren von Sm, aber noch Tb enthält. Durch teilweise Fällungen mit NH_3 werden 4 g fast weißes Gd_2O_3 vom At.-Gew. 156 erhalten. Bei den stärker mit Tb verunreinigten Fraktionen 5, 6 und 7 ist das *Pikrinsäure*-Verf. [S. 422] wirksamer. Die 25 g Oxyd liefern nach Überführung in Pikrat und 20 maligem Umkrist. in der letzten Krist. 2.2 g fast weißes Gd_2O_3. Über die Verarbeitung der Fraktionen 8 bis 10 auf Sm siehe Abschnitt H, c[2], δ) [S. 486]. O. HOLMBERG (*Om framställning af ren Neodymoxyd, Akad. Afh., Uppsala* **1906**, 104 [I]; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 126 [II]). [Über die Verarbeitung von Tb-Gut s. unter γ).]

7. Löst man unreines Gd_2O_3 (durch Spuren Tb orangebraun) unter Rühren in *Methylphosphorsäure* und stellt [vgl. S. 424 und S. 507] vier Fraktions-

reihen mit je 3 Teilfraktionen bei 65°, bei 90°, durch Eindampfen auf die Hälfte und durch völliges Eindampfen her, so erhält man in 48 Stdn. am ll. Ende verhältnismäßig reines Gd, während sich Tb in den wl. Fraktionen sammelt. MORGAN u. JAMES. Man entfernt Ce durch $KBrO_3$ [S. 445], fraktioniert (ohne Trennung in Ce- und Y-Gruppe) die Bromate, verwandelt den unl. Teil (Eu, Sm, Gd und Nd) in Dimethylphosphate, fraktioniert diese und gewinnt aus den wenigst l. Fraktionen Gd sehr rein. Die Dimethylphosphat-Fraktionierungen können durch *Natriumglykolat*-Fällung ersetzt oder durch sie von den letzten Spuren Sm befreit werden. JORDAN u. HOPKINS.

γ) **Terbium.** — 1. Ein Gd, Tb und Dy enthaltendes Gut wird durch Krist. der *Nitrate* in Ggw. von $Bi(NO_3)_3$ oder der Ni-Doppelnitrate oder der Äthylsulfate geschieden und dann mit *Ammoniak* weiter fraktioniert. G. URBAIN (*Compt. rend.* **139**, (1904) 736; **141**, (1905) 521). — 2. Besser als NH_3 ist und eine glatte Trennung von Dysprosium ergibt die Krist. der Nitrate aus HNO_3 in Ggw. von viel *Wismutnitrat.* G. URBAIN (*Compt. rend.* **149**, (1909) 37). — 3. Doppelnickelnitrate sind nur nach großer Erfahrung in guten Kristallen zu gewinnen. Ihre stark gefärbten Lsgg. verdecken die Farbänderungen; die Absorptionsspektra können nicht geprüft werden. Das Fraktionieren der einfachen Nitrate in Ggw. von $Bi(NO_3)_3$ verläuft zu langsam. Die Äthylsulfate werden zu schnell hydrolysiert. Nur wenige Proc. Tb_2O_3 sind durch Schm. der Nitrate, Fällen mit K_2SO_4, Abscheidung der Oxalate aus der stark sauren Lsg. der Nitrate und durch das Formiat-Verf. zu erhalten. C. JAMES u. D. W. BISSEL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2063).

4. Zu empfehlen ist das lange und sorgfältige Fraktionieren der *Bromate* (mehrere kg durch Erwärmen der Oxyde mit Bromsäure). Ein hauptsächlich aus Gd und Tb bestehendes Gemenge, das auch Dy und Ho, sowie Spuren von Y und Er enthält, gibt nach einigen Arbeitsreihen in dem am leichtesten l. Anteil das gesamte Tb und die Hauptmenge des Ho und Dy. Im wl. Anteil sind Gd und Eu. Er wird entfernt, sobald er ein fast weißes Oxyd liefert. Dasselbe geschieht nach einigen Kristt. mit dem Er im ll. Anteil, später in ihm mit Y, Ho und Dy. JAMES u. BISSEL. — 5. Zur Trennung des Tb vom Dysprosium sind vielleicht die *Äthylsulfate* am geeignetsten. Neodym, das sich zwischen Tb und Gd ausscheidet, wird durch drei oder vier Kristt. der *Magnesiumdoppelnitrate* unter Zusatz von $Bi(NO_3)_3$ getrennt. Nd geht in die am wenigsten l. Fraktion; Tb sammelt sich in der Mutterlauge. So führt man die Fraktionen zuletzt auf einen Gehalt von je 10 g. Man erhält 30 g sehr reines $Tb_2(C_2O_4)_3$, das schwarzes Oxyd liefert, und 30 g eines nicht ganz so reinen. Kleine Mengen Tb lassen sich von Dy durch Krist. der *Chloride* aus HCl trennen. $TbCl_3$ geht in die am wenigsten l. Fraktion. JAMES u. BISSEL (2064).

6. Zur Anreicherung von Tb in einem Gut, das größtenteils aus Oxyden der Y-Gruppe besteht und noch die des Tb, Gd, Sm und Nd enthält, löst man in *m-Nitrobenzolsulfonsäure* und zerlegt durch 30 Fraktionierungen in 10 Fraktionen, nimmt die fünf letzten, die frei von Nd sind, führt das Oxyd in *Pikrat* über und krist. vielfach um. Das At.-Gew. steigt von 131.0 in der ersten Mutterlauge auf 157.4 in der 10. Kristallisation. Das Fraktionieren in größerem Maßstabe wird sicher lohnend sein. HOLMBERG (I, 113; II, 133).

c) Die Erbin- und engere Ytteritgruppe.

c¹) Trennungsverfahren im allgemeinen.

Die im folgenden nicht aufgeführten Verff. s. unter a) und c²).

α) **Allgemeines und Verschiedenes.** — Die Trennung des Y vom Er durch fraktioniertes Krist. ist wegen der geringfügigen Unterschiede in der Löslichkeit der Salze fast unmöglich. Starke Anreicherung des Er läßt sich nur durch basische Verff. (Glühen der Nitrate, fraktioniertes Fällen mit verd. Alkalien) erreichen. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 278). Das fraktionierte Schm. (Abtreiben) der Nitrate ist zur Reinigung großer Mengen Y, bzw. zur Trennung der Elemente einer engeren Gruppe immer noch das beste Verf. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 769; **30**, (1908) 183). [S. a. unter γ³), S. 517 ff.] — Zur Darst. großer Mengen reiner Y-Verbb. aus dem Gemisch mit Er ist das einfache fraktionierte Krist. der Oxalate aus HCl dem Krist. der Mg-Doppelnitrate oder der Alkalidoppelacetate, dem Abtreiben der Nitrate, der Fällung mit NH_3, Oxalsäure, $(NH_4)_2C_2O_4$ oder mit K_2CrO_4 vorzuziehen. L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen **1906**), 55). — Die beste Scheidung des Y von den andern Ytteritelementen ergibt die gebrochene Fällung mit $NaNO_2$. Sie liefert eine größere Ausbeute, arbeitet schneller und ist weniger kostspielig als das Phosphat- und das Chromat-Verf. H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1423). Die beiden letzteren Verff. sind wirksamer als andere, sind aber, ebenso wie sie, zur Abscheidung des Y in größerem Maßstabe nicht geeignet. HOLDEN u. JAMES (646, 1419). Fällen einer Nitratlsg. mit $NaNO_2$ bringt den kleineren Gehalt an Ho auf das 2½ fache. L. F. YNTEMA u. B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1163). Außer dem billigen und leicht ausführbaren Nitrit-verf., das deshalb sich für die Scheidung von Y und Er im großen eignet, liefern sehr gute Ergebnisse die Verff. mit $Co(CN)_3$ [s. besonders unter c¹, ν), S. 533] und mit Phosphat. P. S. WILLAND u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1198). — Schnell und einfach arbeitet außer dem Bromat- wohl nur das Äthylsulfat-Verf. [Beschränkungen s. unter κ⁵), S. 529.] Die Verff., die kostspielige Verbb., wie die Acetylacetonate und die m-Nitrobenzolsulfonate verwenden, kämen nur in Betracht, wenn die Trennung dadurch fast quantitativ würde. Dies ist nie der Fall. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 183). — Eines der besten Verff. zur Trennung des Y von den andern Gliedern der Gruppe ist die fraktionierte Fällung einer neutralen Lsg. durch K_2CrO_4. [S. 530; s. a. unter γ²), S. 515.] Verhältnismäßig wenige Fraktionen sind zur Darst. des reinen Y_2O_3 nötig. Ungewöhnlich schnelle Scheidung wird erreicht, wenn man die Hydroxyde durch gesättigte $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. fraktioniert löst und die Lsg. durch Essigsäure fraktioniert fällt [S. 496]. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 435). — Für die bei der Aufarbeitung von Monazitsand erhaltenen völlig Tb-freien Fraktionen der Dy-Ho-Reihe sind die besten Reinigungs-Verff. die durch die basischen Nitrate, die Nitrite [diese beiden Verff. bei großen Mengen], die Chromate und die Kobalticyanide. C. JAMES und A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 46). — Die Übertragung des Verf. der Reinigung des Th durch KN_3 [Verf. 9. auf S. 86] auf die Y-Elemente liefert ein negatives Ergebnis. DENNIS u. DALES (429). Zur Befreiung des Tu von Yb ist das Fraktionieren der Bromate am besten geeignet. Die Oxalate und Pikrate versagen. Das Carbonat-Oxalat-Verf. ist zu langwierig. JAMES (1340).

β) **Nitrite, basisch.** — Zur Trennung des Yttriums von ... lich Erbium verwandelt man das am leichtesten l. Bromat aus Monazit (mit Yb, Lu, Er, Tu, Y, Spuren Th) [s. unter J, a, δ), S. 492] in Oxyd, löst in HNO_3, verd. (auf 1500 ccm), fällt unter Kochen mit Dampf etwa $^1/_3$ der Erdmetalle durch konz. $NaNO_2$-Lsg. (Fraktion 1, nach dem Überführen in Oxalat, Verglühen, Kochen mit W., Lösen in HCl, Wiederfällen als Oxalat und Verglühen At.-Gew. 117.2), fällt die Mutterlauge ebenso (Fraktion 2, nach Behandlung wie vor At.-Gew. 95.9), verdrängt im Filtrat HNO_2 durch HNO_3 und fällt mit Oxalsäure (Fraktion 3, At.-Gew. 91.4), löst Fraktion 3 in HNO_3, verd. mit W. (auf 700 ccm), fällt mit $NaNO_2$ wie vor etwa $^1/_4$ der Erdmetalle und stellt aus der Mutterlauge ebenso zwei weitere Fraktionen her. Die letzte (3 C) ist nach dem Reinigen über das Oxalat fast reines Y_2O_3 (At.-Gew. 89.50, weiß mit gelblichem Ton). In ähnlicher Weise werden aus Fraktion 1 die Fraktionen 1 A (Th) und 1 B bis 1 F mit den At.-Geww. 148.50 bis 95.20 (1 B rosafarben, mit kräftigem Yb-Spektrum, 1 D ohne Yb), aus Fraktion 2 die Fraktionen 2 A bis 2 E mit den At.-Geww. 111.00 bis 91.00 und allmählich immer heller werdender Rotfärbung erhalten. Aus einem Gemisch von Y_2O_3 und Er_2O_3 gewinnt man durch etwas mehr $NaNO_2$ als für die erste Fraktion nötig ist (ein großer Überschuß gibt kolloide Ndd. und deshalb keine wirksame Trennung), in der sechsten 20% der ursprünglichen Menge als reines Y (At.-Gew. 88.3). Auch aus Oxyden vom Gadolinit läßt sich sehr schnell Y abscheiden. In den aus 3 l Nitratlsg. von 300 g Oxyden erhaltenen Fraktionen zeigt das Spektrum in 2 viel Er, in 3 daneben eine Spur Nd, in den folgenden abnehmende Mengen Er und zunehmende Mengen Nd, in 6 und 7 nur noch Spuren von Er, in 8 kein Er. Die Fraktionen 6 bis 8 enthalten 20% der Ausgangsoxyde. Zur Trennung des Y vom *Terbium* ist das Verf. nicht sehr wirksam. Ein Gemenge von Y, Dy und Ho, das Spuren von Tb und Nd enthält, gibt, wenn ein Überschuß an $NaNO_2$ vermieden wird, eine Anreicherung von Tb in den ersten Fraktionen. Nd sammelt sich in der letzten an und wird durch Na_2SO_4 entfernt. At.-Gew. der ersten und zweiten Fraktion nach Reinigung über das Oxalat 121.10 und 120.80, der letzten 99.40. Holden u. James (1419). — Man löst etwa 100 g Oxyd [At.-Gew. etwa 90?] in reiner HNO_3, bringt ohne Überhitzung irgend einer Stelle zur Trockne, löst in W., verd. auf 3 l, tropft zu der nahezu neutralen k. Lsg. 35 g $NaNO_2$ in 70 ccm W. (oder größere oder kleinere Mengen, je nach der gewünschten Zahl Fraktionen), wodurch kein Nd. entsteht, kocht unter Einleiten von Dampf 30 bis 90 Min., läßt über Nacht stehen, filtriert, löst den Nd. in HNO_3, reinigt und wiederholt das Verf. mit der Mutterlauge. Die 5. Fraktion ist weiß und hat das At.-Gew. 88.88. Es fiel bei der 7. Fraktion auf 87.65. Von unreinem Material (von dem Bromat- und Chromat-Verf.; At.-Gew. 91.85, Linien des Er und Ho deutlich sichtbar) löst man 1200 g nach Überführung in die Nitrate in 30 l W., neutralisiert mit verd. NaOH, erhitzt auf dem Wasserbade unter Einleiten von Dampf, stellt 6 Fraktionen von je 364 g her, deren Farbe von fleischrot in weiß übergeht, und fraktioniert die 6. Fraktion (135 g Oxyd, At.-Gew. 89.73) wieder mit $NaNO_2$, wobei die Farbe von der 4. Fraktion (At.-Gew. 89.75) ab rein weiß ist und die 13. Fraktion das At.-Gew. 88.73 zeigt. B. Sm. Hopkins u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2340). [Über die Vorteile des Verf. s. unter c^1, α) und c^2, ζ), S. 511 u. 539; über die Anwendung auf Er unter c^2, γ), S. 536. Vgl. a. C. James u. A. J. Grant (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 47).]

γ) **Nitrate.** $γ^1$) *Normale einfache und doppelte.* — Krist. der normalen Nitrate aus neutraler Lsg. [a, $β^1$), S. 488] reichert fast das gesamte Y mit dem Er in den löslichen Fraktionen an. [S. a. unter c^2, ζ), S. 539.] L. Haitinger (*Ann.* **351**, (1907) 450). — Krist. aus [rauchender] Salpetersäure liefert am Kopfende Er mit Y, am Schwanzende Yb. Dazwischen reichert sich schwierig, aber sicher Tu an. In den ersten Fraktionen läßt sich durch fort-

beiten Dy mit Ho konzentrieren. Aus diesem Gut erhält man ... zweijähriges Krist. Dysprosium am Anfang, während Ho mit Y in die folgenden Fraktionen wandert. URBAIN (279, 278, 277). Fraktioniertes Krist. der Nitrate aus HNO_3, D. 1.40, liefert gute Ergebnisse beim Reinigen von Ho. [S. unter c², β), S. 535.] A. LANGLET (*Ark. Kem. Min.* 2, (1907) No. 32). Es folgt auf die fraktionierte Krist. der Äthylsulfate [s. Verf. 2. unter κ⁵), S. 529], der Mg-Doppelnitrate und der Bi-Mg-Salze. URBAIN (277). Das Verf. [vgl. b¹, α¹), S. 505] ist sehr langwierig, abgesehen von den großen Unzuträglichkeiten des Reagens. C. JAMES (183).

Die ll. *Magnesiumdoppelnitrate* bildenden Bestandteile des Monazits (Sm als Hauptbestandteil, Gd, Er 20%, Ho, Eu, Y und Yb neben noch geringeren Mengen Nd) sind leicht in rein weiße Yttrium-Verbb. und ein Erbium-Gut zu trennen, wenn man ihre wss. Lsg. mit HNO_3 ansäuert, kocht und überschüssige sd. *Oxalsäure*-Lsg. zufügt. Nutscht man den Nd., der sämtliches Er enthält, sofort ab, wäscht h. aus und wiederholt das Verf. zwei- bis dreimal, so erhält man in Lsg. die Y-Verbb. und als Fällung die Er aufweisenden, die ein gelbes rotstichiges Oxyd liefern. Fortgesetztes fraktioniertes Krist. der Mg-Doppelnitrate aus diesen führt schließlich zu sechs Fraktionen, von denen die erste ein gelbbraunes Oxyd gibt, das At.-Gew. 133.65 hat und ziemlich große Mengen von Sm aufweist, während die sechste ein rein gelbes Oxyd liefert, das At.-Gew. 100.98 zeigt und hauptsächlich aus Y besteht, neben dem sich ziemlich viel Gd, wenig Sm und Nd, Spuren von Yb, Eu und Ca, kein Sc, wohl aber Ho und Tb und vielleicht DEMARÇAYS „τ" finden. Man führt die zweite bis fünfte Fraktion in die *Chloride* über und krist. fraktioniert, wodurch man eine wl. Fraktion und, indem man nach 25 Kristallisationen die Lsgg. zu zwei Fraktionen vereinigt, jede von diesen in fünf Unterfraktionen zerlegt, diese nach gleichartigen Spektren vereinigt und durch 75 Kristallisationen 8 Fraktionen herstellt, eine ll. Endfraktion erhält. Die wl. Fraktion hat das At.-Gew. 110.9 und enthält eine ziemlich große Menge Y, sowie den wl. Anteil des Er, die ll. mit dem At.-Gew. 171.4 die Hauptmenge des Er. HERMANN (61). Weitere Trennung s. bei Verf. 3. unter γ²) [S. 518]. — Durch fraktioniertes Krist. der Mg-Doppelnitrate aus neutraler oder schwach alkal. Lsg. [MUTHMANN u. WEISS auf S. 430] konnte bei Verarbeitung größerer Mengen vorgereinigten Samarskits eine ermutigende Trennung nicht erzielt werden. Gut vom At.-Gew. 113.5 gab eine erste Fraktion mit 120 und eine letzte (nach etwa 20 Kristt.) mit 110. HERMANN (51).

γ²) *Basische Nitrate auf nassem Wege.* — 1. Fraktionierte Fällung durch *Elektrolyse* [vgl. S. 408 und 436] liefert langsame Trennung. Man elektrol. sorgfältig durch NH_3 neutralisierte Nitrat-Lsg. ($R^{III} = 107.94$, aus Sipylit mit etwa 75% Y_2O_3) 20 Stdn. lang mit 0.17 bis 0.42 Amp./qdm bei 2.2 bis 2.7 Volt unter Bewahrung der Neutralität und Zimmertemp., gießt vom weißen Hydroxyd-Nd., der fest genug an der Schale haftet, um gewaschen werden zu können, ab, bringt auf das ursprüngliche Vol., elektrol. mit etwa 0.2 Amp. (1.8 Volt) 7 Stdn., filtriert den geringen Nd. ab, dampft ein und elektrol. mit 0.33 bis 0.42 Amp. (0.17 Amp. geben in 6 Stdn. keinen Nd. mehr) bei etwa 2.5 Volt 23 Stdn. Das At.-Gew. dieser mit der vorigen vereinigten Fraktion ist 116.61, das der ersten 120.22, das in der zurück gebliebenen Lsg. 106.20. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 427). Die neutrale Nitrat-Lsg. aus Xenotim, die starke Absorptionsbanden von Er, ziemlich schwache von Eu, Sm, Ho und sehr schwache von Di zeigt, mit stark bewegter Hg-Kathode liefert mit 9 Volt in 6 Fraktionen eine an Yttrium stark konz. Lsg., während sich das Erbium hauptsächlich in den 3 ersten Fraktionen ansammelt und an Menge in den folgenden Fraktionen schnell abnimmt. Eine Anfangs-Lsg. mit dem At.-Gew. 103.85 gab in 10, 8, 9 und 7 Stdn. Fraktionen mit hellgelben Oxyden und den At.-Geww. 104.89, 111.00, 109.23, 99.73, dann in 8 Stdn. eine Fraktion mit schwach gelbem Oxyd und dem At.-Gew. 93.50, während eine Rest-Lsg. mit sehr schwach gelbem Oxyd und dem At.-Gew. 92.08 blieb. L. M. DENNIS u. B. J.

Lemon (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 136; *Z. anorg. Chem.* **91**, (1915) 192). Das Verf. ist auch mit Diaphragma ausführbar. Neutrale Nitrat-Lsg. mit 70 g Oxyden in 1 l, aus der Ce durch Cl und fast sämtliche Di-Erden durch Na_2SO_4 entfernt sind, frei von Fe und andern gewöhnlichen Elementen, mit keinen Nd-Absorptionsbanden. Pt.-Blech-Anode von 5 cm im Quadrat; Durchmesser der Hg-Schicht 27.5 cm bei 1.5 cm Tiefe. HNO_3 wird aus dem Anodenraume durch Zutropfen von W. und Gleichmäßighalten des Vol. durch einen Heber entfernt. Mit 5 Amp. und 7.5 bis 18 Volt erhält man schnelle Konz. der gefärbten Erden (Er, Ho, Tu) in den 4 ersten, des Y, das auch in beträchtlichen Mengen in den ersten Fraktionen auftritt, in den letzten von 9 Fraktionen. In diesen erscheint auch etwas Nd, das anfänglich nicht nachweisbar war, und merklich Ce, das in der ursprünglichen Lsg. qualitativ nicht gef. worden war. Die Farbe der Oxalate ist blaßrot in der ersten Fraktion, wird allmählich heller, in den 3 letzten Fraktionen rein weiß. Die ursprüngliche Lsg. von 700 g Oxyden vom At.-Gew. 106.6 lieferte

in den Fraktionen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	End-Lsg.
At.-Geww. . . .	123.84	120.85	114.14	108.08	104.75	101.65	94.95	98.94	91.63	94.43
Gew. in g . . .	67	75	80	85	77	92	72	60	40	16
Volt	7.45	6.90	7.33	7.25	7.37	8.00	10.00	12.75	18.00	
Amp.-Stdn. . .	83.68	83.9	107.9	100.7	88.43	99.9	101.7	75.68	62.27	

NH_3, wie bei Elektrolyse ohne Diaphragma, entsteht nicht. Auch aus den vereinigten vier ersten Fraktionen lassen sich Er und Y schnell an den Enden der Reihe konzentrieren. Hg-Kathode von 16 cm Durchmesser. 220 g Oxyde mit dem At.-Gew. 116.54 in 2.3 l. Änderung des At.-Gew. in 137.2, 129.04, 119.76, 111.61, 99.58, 95.08 in den aufeinander folgenden Fraktionen, die erhalten wurden mit 6.7 Volt (37 Amp.-Stdn.), 6.2 (45), 6.0 (45), 6.9 (47), 11.0 (42), 29.0 (25) und 30, 48, 45, 38, 35, 15 g Oxyde (Oxalate dunkelfleischrot in den 3 ersten Fraktionen, blasser in den folgenden, fast weiß in der sechsten) enthielten. Die von der letzten Fraktion abgegossene Lsg. hatte hohen Widerstand und gab mit Oxalsäure keine Fällung. Ebenso leicht und schnell gelingt die Trennung des Nd vom Y und Er in der achten Fraktion. Die neutrale Nitrat-Lsg., die 45 g Oxyde mit dem At.-Gew. 98.94 in 600 ccm enthielt, zeigte eine Änderung des At.-Gew. in 97.67, 97.11, 94.36, 94.04, 93.24 in den 8.0, 9.5, 8.5, 9.0, 6.0 g Oxyden, die hell gelblichbraun (Oxalate fleischfarben mit ziemlich schnellem Verblassen) waren, bei Elektrolyse mit 6.8 Volt (9.6 Amp.-Stdn.), 8.2 (9.6), 8.0 (9.6), 11.6 (10.5), 19.0 (8.4). Die Rest-Lsg. enthielt 3 g stark dunkelbraunes Oxyd vom At.-Gew. 104.27. L. M. Dennis u. P. A. van der Meulen (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1972; *Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 342). Viermal langsamer (20 Fraktionen) arbeitet die neutrale Lsg. der Chloride (At.-Gew. 106.6), die durch Eintragen eines geringen Überschusses der Oxyde in w. verd. HCl, Erhitzen zum Kochen, bis Kongopapier Neutralisation anzeigt, und Filtrieren erhalten war und mit W. verd. wurde, bis sie die 10% Oxyd äquivalente Menge Chloride aufwies. Anode Kohlenstab in 0.1 n.HCl, die etwas höher als die Chlorid-Lsg. steht. In jeder Fraktion etwa 40 g Oxyde gefällt mit etwa 8 Volt und 100 bis 160 Amp.-Stdn., bzw. zuletzt 10 bis 13 Volt und 137 bis 179 Amp.-Stdn. [Weiteres im Original.] Dennis u. Meulen (1963). Durch fraktionierte Elektrolyse der neutralen Nitratlsg. mit Diaphragma und Hg-Kathode werden die Hydroxyde in der Reihenfolge ihrer Basizitäten und der At.-Geww. abgeschieden, um so vollkommener, je kräftiger im Kathodenraume gerührt wird. So sind aus einem eine Spur Nd enthaltenden Gemisch der Salze der Y- und Er-Gruppe mit dem durchschnittlichen At.-Gew. 106.95 bei kräftigem Rühren Er, Ho und Tu schnell abzuscheiden, während sich Y und Nd in den letzten Fraktionen anreichern. L. M. Dennis u. A. B. Ray (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 174).

2. Die fraktionierte Fällung mit *Ammoniak* [vgl. S. 489 u. 539] wird häufig, namentlich zusammen mit andern Verff. [siehe z. B. Verf. 2. unter x^5), S. 529], benutzt. Erhitzt man, so entstehen basische Nitrate. Auf diese Weise ist die Trennung von Y und Er, weil beide schwach basisch sind, sehr schwierig. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 259). Das Fraktionieren mit NH_3 in

verd. Lsgg., wobei man zweckmäßig das NH_3 (jeweils 30 ccm) mit Dampf in die Fl. bläst, ist bei Verarbeitung von Samarskit (vorgereinigt, At.-Gew. 112.98, mit Nd, Er, Ho, Dy und sehr viel Y) besser als das mit K_2CrO_4 oder Oxalsäure, wegen des überaus beschwerlichen Abnutschens der Ndd. aber bei großen Mengen äußerst zeitraubend. Zudem befriedigen die erzielbaren Unterschiede in den At.-Geww. nicht. HERMANN (48). — Werden Ytterbinerden mit RO = 130.75 bis 131.70 aus Gadolinit als Anfangsfraktionen von zehn Zersetzungsreihen nach dem Oxyd-Verf. [S. 490] mit verd. NH_3 fraktioniert, so können die ersten Fraktionen Sc, die letzten Tu enthalten, während die andern bei weiterer teilweiser Fällung mit NH_3 eine Reihe von Fraktionen mit RO = 131.0 [Y = 172.5] liefern. Reines Yttrium läßt sich auch noch aus den Fraktionen mit kleinerem RO, ebenfalls schneeweißes mit RO = 131.5 [Y = 173.8] im weiteren Verlaufe der Trennungen erhalten. Aus den Erbinerden von RO = 129.0 bis 127.0, in denen Tu besonders stark angereichert ist, läßt sich durch verd. NH_3 allmählich noch eine erhebliche Menge Yb (RO = 130.0 bis 131.0) abscheiden, bis RO = 126.5 [At.-Gew. 165.7, Er?] erreicht ist. Die Oxyde von RO = 126.5 bis 122.0 werden immer mehr gelbbraun. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 99, 101). — Außer NH_3 ist das schwächer basische *Anilin* bei den Chloriden benutzt worden. [S. unter ζ²), S. 521.]

3. Das fraktionierte Fällen mit *Alkalihydroxyden* scheint eine schnelle Trennung des Ho vom Yttrium zu ermöglichen, ist aber mühsam. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 278). Es ist besser, das basische Nitrat aus der Lsg. beim Abkühlen sich abscheiden zu lassen, als es, wie gewöhnlich, durch Kochen mit den Oxyden, mit MgO oder mit NaOH zu fällen. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 46). Man kocht eine konz. Nitrat-Lsg. von Y und Er kurze Zeit mit etwa soviel NaOH, daß 20% der seltenen Erdmetalle gefällt werden und läßt über Nacht basisches Nitrat krist. Stellt man so 3 Fraktionen her, fällt die vierte durch Oxalsäure und reinigt, so hat die dritte das At.-Gew. 88.75, die vierte 88.30. H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1423). Kocht man eine konz. Lsg. der Nitrate des Y und Er und fügt NaOH-Lsg. hinzu, bis Kristalle des basischen Nitrats aufzutreten beginnen, läßt abkühlen, filtriert die an Er reichen rosafarbenen Kristalle ab, behandelt das Filtrat wie vorher usw., so werden mit zunehmender Y-Konz. im Filtrat die Ndd. daraus blasser. Ist sehr wenig Er zugegen, so neigt die Fl. auf Zusatz von NaOH zum Kolloidwerden. Dies wird vermieden, wenn man durch $NaNO_2$ basisch macht. JAMES u. GRANT. In den zuerst abgeschiedenen Nadeln des basischen Nitrats reichert sich Er an, wenn man sie in möglichst wenig HNO_3 löst, die sd. Lsg. wieder mit NaOH versetzt, bis Kriställchen in der Fl. erscheinen, und erkalten läßt. Neben dem Krist. der Chloride das beste Verf. zum Konz. der Erbinmetalle. Wie bei Y mit wenig Er gibt das Verf. gute Ergebnisse bei einem Y-Ho-Er-Gemisch. Außer den erwähnten Kristallen, die sich in der w. verd. Mutterlauge lösen, scheidet sich aus der sd. Fl. beim Eindampfen ein anderes in der Mutterlauge unl. basisches Nitrat ab. Das NaOH kann durch das *basische Nitrat* ersetzt werden. P. H. M. BRINTON u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1397).

4. Das fraktionierte Fällen mit *Magnesiumoxyd* [S. 473] liefert ähnliche Ergebnisse wie das Schm. der Nitrate und Aufnehmen mit Wasser. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 184). Das MgO muß frisch geglüht sein. Von den Nitrat-Lsgg. aus Monazit werden einige Fraktionen wenig geändert,

andere ergeben Prodd. mit ausgesprochenen Unterschieden in den At.-Geww. und in den Absorptionsspektren. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 573). [S. a. unter ζ), S. 522.] — Man verglüht das Rohoxalat, das neben Er noch Y und Yb enthält, zu Oxyd, löst in konz. HNO_3, dampft auf dem Wssb. zur Trockne, löst in W., läßt eine zunächst warm, dann heiß konz. Oxalsäure-Lsg. zulaufen, löst nach 24 Stdn. den rosenroten Nd. in konz. HCl (die Umsetzung durch 10%ig. KOH ist schwierig), dampft zur Trockne, löst in W., setzt 10%ige *Kalilauge* zu, saugt den schwach rosenroten voluminösen gallertartigen Nd. ab, löst in HNO_3, dampft vollständig ein, löst in W., fällt durch MgO, das in W. aufgeschwemmt ist, Ytterbium und Erbium, während Y gel. bleibt, löst, um Spuren fremder Körper bis auf Spuren von Ca zu entfernen, den Nd. in HNO_3, fügt die sehr h. und stark verd. Lsg. zu ebensolcher Oxalsäure-Lsg., erhöht, wenn der Oxalat-Nd. aufgeschwemmt zu bleiben scheint, die Konz. der Lsgg., wäscht den Nd. gut, trocknet und glüht. L. ARNOLD (*Beiträge z. Kenntnis des Er, Dissert., Erlangen* **1905**, 49).

5. Nachdem man durch das *Oxydverf.* auf die beschriebene Art [S. 410] die Gadolinitbestandteile in Er- und Y-reiche Fraktionen geschieden hat [vgl. a. G. P. DROSSBACH (*Z. angew. Chem.* **1900**, 658)], vereinigt man die ersteren und behandelt sie auf gleiche Weise, bis der Reinheitsgrad nicht mehr steigt. Nun wird Ytterbium (und Sc) vom Erbium getrennt. Man macht zu dem Zweck die ziemlich konz. Lsg. basisch, erhitzt nicht völlig zum Sd., gibt vorsichtig etwas W. zu, wiederholt dies, wenn nach kurzer Zeit keine Veränderung eintritt, fährt so fort, bis die Fl. sich zu trüben beginnt und läßt die Ausscheidung unter Erniedrigung der Temp. vollständig werden. Man hat dann fast sämtliches Er in der Mutterlauge. Wird die Lsg. des Nd. mit den geglühten Abscheidungen früherer Reihen, die denselben Gehalt wie die Lsg. haben, und wiederholt mit W. versetzt, so wird die Yb-Lsg. farblos. Auf dieselbe Weise ist die *Yttrium*-Lsg. von kleinen Mengen *Erbium* zu befreien, ohne daß so große Vorsicht wie vorher nötig ist. Man kocht nach Beendigung der Rk. mit den eingetragenen Oxyden mit W., bis ein reichlicher weißer Nd. fällt, wäscht mit W., engt die Mutterlauge ein und wiederholt einmal. C. AUER v. WELSBACH (*Monatsh.* **4**, (1883) 635). Aus den an Er reichen basischen Nitraten lassen sich mit *Ammoniumchlorid*-Lsg. bedeutende Mengen farbloser Erden, wesentlich Y, auskochen. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2826). [S. a. unter ζ²), S. 522.] Die schwach rosenrote aus Gadolinit erhaltene Lsg. der K_2SO_4-Doppelsalze (im Spektrum Er_α, Er_β, X_α, X_γ, X_δ, X_ζ) läßt sich bei langer Dauer und großer Mühe scheiden in Ytterbinerden (auch Sc) (RO = 130.75 bis 131.7), Erbinerden (Er, Ho, Tu, Dy) (RO = 129.0 bis 120.0) und Yttererden (RO = 81.40). Letztere (Oxyde mit stärkster Basizität und kleinstem Äq.-Gew.) werden zuerst entfernt. Dann sammelt man die Oxyde schwächster Basizität der verschiedenen Reihen. Die Absorptionsspektra gebenden Erden bilden die mittleren Fraktionen. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 98). Anwendung des Verf. auf Er s. unter c², γ) [S. 536].

6. Zur Trennung der Erbinelemente empfiehlt sich die *Vereinigung verschiedener Fällungsverff.* Versetzt man die HNO_3-Lsg. der Hydroxyde, die aus Monazit durch Aufschließen mit H_2SO_4, Auslaugen mit k. W., Entfernen des Th, Versetzen mit sehr viel überschüssiger konz. H_2SO_4, teilweises Neutralisieren mit Na_2CO_3, Fällen der Lsg. mit Oxalsäure und Behandeln mit KOH (nicht NaOH) erhalten sind, mit *Magnesiumoxyd*, so enthält das Filtrat, wenn die Fällung zweimal wiederholt

wird, sämtliches Yttrium, der Nd. Yb, Er und vielleicht ein Element mit dem ungefähren At.-Gew. 100. Man fraktioniert dieses Gemenge nach dem *Oxydverf.* oder mit *Natronlauge* [S. 473], wobei sich fast sämtliches Ytterbium in den ersten Fraktionen sammelt, fällt aus der gelbroten Lsg. ganz allmählich mit stark verd. NaOH, bis die überstehende Lsg. keine Spur eines Absorptionsspektrums mehr zeigt, Erbium (dessen Sulfat in der Mutterlauge wesentliche Mengen des Elements mit dem At.-Gew. 100 enthält), reinigt die Er-freie Lsg. durch Fällen mit Oxalsäure, verglüht oder behandelt mit KOH, führt in das Nitrat über, entfernt Er völlig, teilt die Lsg. in 2 Teile und fällt den einen 6mal fraktioniert mit NaOH, während der andere 5mal als Sulfat fraktioniert krist. wird. Die erste Fraktion enthält in beiden Fällen noch Er, die letzte Di und La. Die mittleren zeigen ein At.-Gew. gegen 100. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **29**, (1896) 2454).

7. Befriedigende Ergebnisse liefert die Trennung der basischen Nitrate durch *Aceton.* Man löst Ytteritoxyde in HNO_3, dampft zur Trockne ein, erhitzt unter Rühren, bis die M. hart wird und kleine Klumpen bildet, pulvert, schüttelt gut mit Aceton, filtriert nach 2 Stdn., wäscht mehrmals mit Aceton, löst den Rückstand in HNO_3, fällt aus verd. leicht angesäuerter Lsg. mit Oxalsäure, filtriert und verglüht, während man Filtrat und Waschwasser zum steifen Brei eindampft, zuletzt sorgfältig umrührt, so möglichst gleichmäßige geringe Zers. herbeiführt und den Rückstand wie vorher auszieht. Die ersten Fraktionen enthalten Erbium mit Ho, Dy und Ce, die letzten Yttrium mit Di. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1181).

γ^3) *Basische Nitrate auf trockenem Wege.* — 1. Nach abnehmender Zersetzlichkeit ergibt sich die Reihe Sc, Yb, Tu, Er, Ho, Y. Terbine, die zwischen Er und Y stehen, sind vorher zu entfernen. URBAIN. Zur Trennung der Elemente einer [engeren] Gruppe ist das Schm. der Nitrate [außer der Krist. der Bromate] noch das beste Verf. [S. a. unter α), S. 511.] C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 183). Es führt zwar zum Ziel, arbeitet aber langsam. Schneller und erfolgreicher ist die Vereinigung mit dem fraktionierten Fällen nach Auer von Welsbach [S. 516]. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 572). Auch sonst ist das Verf. vielfach mit andern kombiniert worden. [Siehe z. B. weiter unten, sowie S. 522 u. 529.] Die Trennung der seltenen Erden des Samarskits nach ihm ist schwierig. J. L. SMITH (*Chem. N.* **48**, (1883) 29). Man kann durch das Verf. zum Ytterbium [s. unter 2.], MARIGNAC, zum Scandium, NILSON (*Ber.* **12**, (1879) 554), gelangen. Es ist zu sehr schneller Anreicherung des Holmiums in einem Gemische mit Y und Sm geeignet. H. C. KREMERS u. C. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 593). Zur Reinigung des Erbiums vom Ho ist es zu langwierig. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 113). — 2. Erhitzt man die Nitrate, bis [über den Schmp. der KNO_3, A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* **375**, (1888) 414)] reichliche Mengen roter Dämpfe entweichen, so löst W. an Yttrium angereicherte normale Nitrate, während an Erbium angereicherte zurückbleiben. Wiederholt man dies mit der erwähnten Lsg. und der des Rückstands in HNO_3 nach dem Abdampfen, so geht die Reinigung des einen Elements vom andern weiter. BERLIN (8. *Møde Förhandl. Scand. Naturf., Kiøbenhavn* **1860**, 448). Man verdampft die Nitratlsg. zum Sirup, erhitzt (in einer Platinschale) über einer kleinen Gasflamme bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Blasen von N_2O_3, jedoch nicht so weit,

daß bei der folgenden Behandlung mit sd. W. ein in der Mutterlauge unl. Rückstand von basischen Nitraten bleibt, löst die erkaltete und hierbei zum schmutzig roten spröden Glase erstarrte M. in genau so viel W., daß die sd. Lsg. klar erscheint, läßt langsam erkalten, sondert die harten rosenroten Nadeln der an Er reicher, an Y ärmer gewordenen basischen Nitrate aus, spült schnell mit 3%ig. HNO_3, behandelt die Mutterlauge bis zur völligen Aufarbeitung ebenso durch Abdampfen, Erhitzen und Lösen, wobei die Kristalle allmählich an Er ab- und an Y zunehmen, und verfährt mit den zuerst ausgeschiedenen Kristallen, nachdem man ihre Lsgg. in sehr dünner HNO_3 verdampft hat, ebenso. Durch mehrfache Wiederholung unter Vereinigung der gleichartigen Fraktionen gelingt die völlige Trennung des Er vom Y. Di häuft sich in den Y-reichsten Anteilen an und wird durch K_2SO_4 [nach S. 414] beseitigt. Bahr u. Bunsen (*Ann.* **137**, (1866) 1). Durch teilweise Zers. der Nitrate läßt sich aus stark gelbem Oxyd mit dem Aeq.-Gew. RO = 91.70, das aus Orthit durch *Formiat*-Krist. [Verf. a, ζ), S. 497] erhalten ist, Y weiter entfernen. In den sich folgenden Abscheidungen nimmt das Aeq.-Gew. ab, bis in der 20. RO = 82.0 mit nur Andeutungen von Absorptionslinien und starkem Funkenspektrum des YCl_3 erreicht wird. Vereinigt man die 19 Fraktionen und zers. die Nitrate weiter, so wird in den Endfraktionen hauptsächlich Y abgeschieden. Die vereinigten hellorangegelben Erden schwächerer Basizität zeigen nach viermaliger Wiederholung des Verf. RO = 103.40 bis 105.0. [Weitere Trennung durch Na_2SO_4, Verf. a, γ²), S. 492.] A. Bettendorff (*Ann.* **352**, (1907) 91).

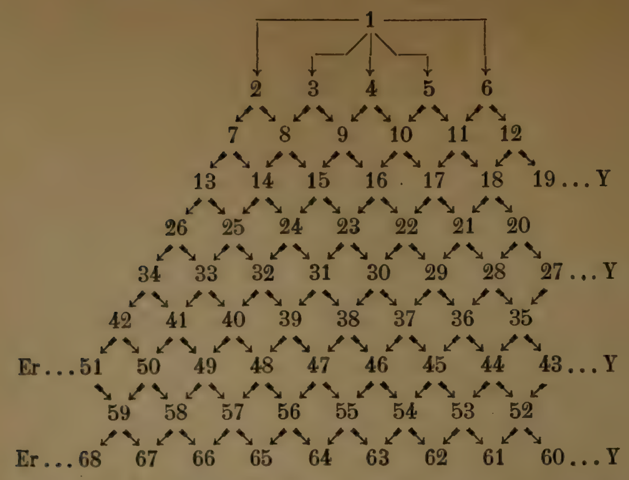
2. Bei Ggw. von wenig Erbium (aus Gadolinit) ist es bequemer, die Zers. etwas weiter zu treiben, bis zu dem Punkte, an dem die M. sich zu verdicken beginnt, und mit überschüssigem W. zu kochen. Man erhält aus dem ursprünglichen von Ceritmetallen möglichst befreiten Gut (Y) fünf Teile mit abnehmendem Y-Gehalt: Y_2, Y_1, Y, E_1, E_2, von denen E_2 das unl. Prod. der ersten Zers. der Nitrate, Y_2 die letzte Lsg. nach 4 Arbeitsgängen ist. Löst man E_2 in HNO_3 und behandelt wie vor, so erhält man 5 neue Anteile: Y, E_1, E_2, E_3, E_4, von denen Y und E_1 zu den gleich bezeichneten Prodd. der ersten Behandlung gefügt werden. Y_2 liefert Y_4, Y_3, Y_2, Y_1, Y. Auch aus den Zwischenfraktionen bringt man einerseits an Y, anderseits an Er immer reicher werdende Prodd. an die beiden Enden der Reihe. So gelangt man durch einige hundert Arbeitsgänge zu 17 Fraktionen, von denen die beiden äußersten hauptsächlich Yttrium und Erbium sind, während die andern nach der Mitte zu immer stärker gelb werden und so auch nach Entfernung der kleinen Menge Di durch K_2SO_4 bleiben. Aus ihnen wird in HNO_3-Lsg. durch Oxalsäure Terbium [s. unter a, ϑ), S. 498] fraktioniert gefällt. J. C. G. de Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] **61**, (1878) 285; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 247). Man schm. Yb-haltiges $Er(NO_3)_3$, erhitzt bis zum Festwerden, zieht mit sd. W. aus, schm. den Abdampfrückstand der Lsg. wieder, fraktioniert und arbeitet so weiter, vereinigt alle Rückstände dieser Reihe, löst in HNO_3, dampft ein, wiederholt die Arbeit wie vor und fährt so fort, bis das Aeq.-Gew. des am leichtesten zersetzbaren Nitrats etwa 131 (At.-Gew. 172.5) ist. J. C. G. de Marignac (*Arch. phys. nat.* [2] **64**, (1878) 88, 92; *Oeuvres compl.* II, 684, 687 [II]). Das Verf. ist langwierig, aber für die Trennung des Ytterbiums von größeren Mengen Y, Ho und Er gut anwendbar. Thulium, das dem geschm. Nitrate violette Färbung erteilt, kann nur durch sehr oft wiederholtes Fraktionieren völlig entfernt werden. A. Cleve (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 131).

3. Man dampft die aus größeren Mengen Samarskit bei dem Fraktionieren der *Magnesiumdoppelnitrate* [S. 513] erhaltene Lsg. weiter als bis

zum Sirup ein, bis N_2O_3 zu entweichen beginnt, erhitzt noch 2 bis 3 Min., kocht nach dem Erkalten mit W. und behandelt Filtrat und die Lsg. des Rückstands in möglichst wenig verd. HNO_3 ebenso. Durch Wiederholungen erhält man 7 Fraktionen mit den At.-Geww. 124.7, 117.3, 110.3, 102.5, 96.8 und 24 (Mg). Das Gesamtgut liefert 5 mit den At.-Geww. 116.8, 106.5, 99.2, 95.5 und 98.4. HERMANN (52).

4. Vorteilhaft ist es, die teilweise zers. Schmelze in k. W. zu gießen, durch Kochen zu lösen und abkühlen zu lassen. [Vgl. Verf. 3. unter γ²), S. 515.] Ein beim Kochen bleibender Rückstand deutet auf zu weit gegangene Zers. JAMES u. GRANT. Besteht das Gemisch hauptsächlich aus Erbinelementen, so bleibt das basische Nitrat unl., wenn es in größerer Menge vorhanden ist. BRINTON u. JAMES (1397). Man trennt die rohen Yttererden zunächst durch langes fraktioniertes Krist. als *Bromate* [S. 492] in einen wl. Teil (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho), einen mittleren (Yttrium mit etwas Er und Ho) und einen ll. (Er, Tu, Yb, Lu, Sc); fällt aus dem mittleren die Hydroxyde, wäscht mit sd. W., verwandelt in die Nitrate, verdampft ihre Lsg., schm. bis ein Teil zers. ist (ohne daß die M. rahmig wird) und die Oberfläche durch die roten Dämpfe ein stahlartiges Aussehen angenommen hat, gießt die Schmelze in k. W. unter Vermeidung von Spritzen, kocht kräftig, wobei das körnige Prod. schnell zerfällt und am Y-Ende alles in Lsg. geht, während am andern Ende (dem am wenigsten basischen Anteil) ein Nd. bleibt, filtriert diesen (Fraktion II) nach dem Abkühlen ab, löst ihn in HNO_3 und schm. wieder, dampft auch das Filtrat (Fraktion I) ein und schm., sodaß in der 2. Reihe 2 Filtrate und 2 Ndd. erhalten werden, die auf 3 Fraktionen durch Mischen des Filtrats von Fraktion II mit dem Nd. von Fraktion I gebracht werden, behandelt diese wie vor, sodaß in der 3. Reihe 3 Filtrate und 3 Ndd. entstehen, und führt so etwa 40 Reihen von Arbeiten aus. Wird das schließlich erhaltene $Y(NO_3)_3$ in W. gel., die Lsg. erhitzt und mit Oxalsäure gefällt, das gut gewaschene Oxalat nach dem Trocknen verglüht, das Y_2O_3 in überschüssiger HNO_3 gel. und daraus zweimal umkrist., so zeigt eine 12.5 cm dicke Schicht der konz. farblosen Lsg. nur sehr schwache Er- und Ho-Banden. Aus einigen Y-Fraktionen, die noch etwas Er und Ho enthalten, läßt sich durch ein abgeändertes *Chromat*-Verf. noch weiteres reines Y_2O_3 gewinnen. Das daraus erzeugte Nitrat gibt in konz. Lsg. bei 5 cm dicker Schicht keine Absorptionsbanden. C. JAMES u. L. A. PRATT (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 874).

5. Etwas Y enthaltendes Erbiumbromat (aus Ytterspat, Euxenit, Gadolinit, Xenotim und Fergusonit) führt man in Nitrat über durch Kochen mit NaOH, Waschen mit sd. W., Lösen in HCl, Fällen mit Oxalsäure, Verglühen des schön rosafarbenen Oxalats, Lösen in HNO_3), erhitzt, bis sich kurze Zeit braune Dämpfe entwickelt haben, gießt die Schmelze in ein durch k. W. gekühltes Gefäß aus emailliertem Fe, kocht die durch Zerspringen der dünnen Kuchen erhaltenen Stücke mit W., läßt abkühlen, wodurch sich der an Er angereicherte feste Rückstand vermehrt, filtriert, stellt so fünf Fraktionen her, gießt die Mutterlauge der an Y reichsten ab und behandelt sie wie vorher, während die Mutterlauge von der nächsten Fraktion mit dem Rückstande von der ersten Fraktion derselben Reihe vereinigt wird, fährt so fort, löst die basischen Salze jeder Reihe in HNO_3, verdampft zur Trockne, zers. wieder durch Schmelzen u. s. f. auf folgende Art:



H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 643). Läßt man aus einem Y und Er enthaltenden Gemisch die basischen Nitrate über Nacht krist., zers. im Filtrate die Nitrate wieder, kocht mit W. aus, dampft weiter ein, läßt stehen und fährt so fort, so fällt in 6 Fraktionen das At.-Gew. von etwa 91 auf 88.45. Fraktion 7, die aus der Mutterlauge durch Oxalsäure gefällt wird und etwa 25 % des Ausgangsoxyds enthält, hat das At.-Gew. 88. HOLDEN und JAMES (1422).

δ) **Sulfite.** — Löst man 13 g Oxyde in HCl, dampft ein, nimmt mit W. auf, fügt 4 Tropfen HCl zu, verd. auf 1200 ccm, kocht, rührt mit Dampf unter Aufrechterhaltung des Vol., fällt teilweise durch Eintropfen von 10 %ig. K_2SO_3-Lsg., behandelt das Filtrat ebenso u. s. f., so erhält man aus der 1. Fraktion (2.3 g) fleischfarbenes Oxyd mit dem At.-Gew. 97.8, 2. (5.6 g) 95.8, 3. (4.3 g) 93.1, 4. (0.3 g) sehr blaß fleischfarbenes Oxyd, At.-Gew. 92.2. J. C. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2643).

ε) **Sulfate und Thiosulfate.** — 1. In übersättigter Na_2SO_4-Lsg. läßt sich Holmium von Erbium schneller und vollständiger trennen als durch teilweise Fällung mit NH_3. BETTENDORFF (104). Die schwach rosenrote aus Gadolinit erhaltene Lsg. der K-Doppelsulfate, deren Spektrum Er_α, Er_β, X_α, X_γ, X_δ und X_ζ zeigt, läßt sich durch fraktionierte Kristallisation nicht wesentlich weiter scheiden. BETTENDORFF (97). Die K_2SO_4-Verbb. sind zur Trennung der Bestandteile des Samarskits unbrauchbar. HERMANN (54). — 2. Kocht man Yb-haltige nicht zu konz. $ErCl_3$-Lsg. mit $Na_2S_2O_3$, so reichert sich Erbium im Nd. an, während Yb in Lsg. bleibt. MARIGNAC (II). — 3. Versetzt man die sd. Chloridlsg. von Y, Er, Ho und Dy so lange mit sehr stark verd. NH_3, wie sich die Hydroxyde bei fortgesetztem Kochen noch lösen, fügt $Na_2S_2O_3$ zu, filtriert von den *basischen Thiosulfaten* ab und fährt so fort, so hat die Anfangsfraktion das höchste, die Endfraktion das niedrigste At.-Gew. P. H. M. P. BRINTON u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1400).

ζ) **Chloride.** ζ[1]) *Normale.* — 1. Krist. der Chloride kann als Zwischenverf. benutzt werden [S. 513]. HERMANN. Die aus HCl liefert bei ceritfreien Gadolinerden und Monazitoxyden keinen Erfolg. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 558). Wird ein Ho-haltiges Y-Er-Gut aus unverändert destillierender HCl fraktioniert krist., so geht zunächst Yttrium, dann Erbium

(bei größerem Gehalt langsamer, später dem Y proportional) in die ll. Anteile, während sich Holmium in den mittleren Fraktionen sammelt. Zuletzt wird ein am schwächsten gefärbtes Chlorid (Tb ?) ausgeschieden. A. LANGLET (*Ark. Kem. Min.* **2**, (1907) Nr. 32). Die teilweise Fällung mit HCl-Gas ist unbrauchbar. Leitet man HCl 5 Stdn. durch eine mit Kältemischung gekühlte konz, Chlorid-Lsg. (R^{III} = 107.94), saugt den weißen kristallinischen leicht zerfließlichen Nd. ab und fällt die Mutterlauge, deren Farbe von Rosa in Orange übergegangen ist, mit NH_3, führt in konz. Chlorid-Lsg. über und behandelt wie vor 2 Stdn. mit HCl, so ist weder in der gesättigten hellgelben Lsg. dieses Nd., noch in der gelben des ersten eine Änderung in der gegenseitigen Stärke der Banden gegenüber der ursprünglichen Lsg. zu bemerken. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 421). Sättigen der in Schnee gekühlten konz. Chloridlsg. mit HCl-Gas oder (einfacher) Krist. der Chloride aus wss. HCl 1:1 eignet sich zur Trennung des Holmiums vom Yttrium. Im ersten Falle erhält man bei mehrfacher Wiederholung schließlich eine Mutterlauge von ziemlich reinem YCl_3. Löst man die zuerst ausgeschiedenen Kristalle in wenig HCl enthaltendem W., konz. stark, sättigt in der Kälte mit HCl-Gas und wiederholt, so reichert sich Ho in ihnen an. In wss. HCl erfolgt die Scheidung nach abnehmender Löslichkeit in der Reihenfolge Er, Y, Ho, Dy. BRINTON u. JAMES (1398). — 2. Die *Doppelchloride* des NH_4 oder K sind zur Trennung der Bestandteile des Samarskits nicht brauchbar. HERMANN (54).

ζ^2) *Basische Chloride auf nassem Wege.* — 1. Neutrale Chloridlsg. einer Ytteriterde vom At.-Gew. 97.7 liefert bei 10 Min. langer *Elektrolyse* mit 4 Bunsenelementen zwischen großem Cu-Drahtnetz als Kathode und Bunsenkohle als Anode Hydroxyde mit den At.-Geww. 107.39, 93.5, 105.23, 107.7, 137.31. (Verss. von K. HOFFMANN.) G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 60 [II]).

2. Fraktionieren der Chloridlsg. mit *Ammoniak* ist zur Trennung von Y und Er ganz unzuverlässig. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2826). [Vorteil vor dem Fällen der Nitratlsg. in Verb. mit dem Oxydverf. s. unter 5., S. 522.] Fällt man eine mit Er, Ho und Dy verunreinigte YCl_3-Lsg. mit NH_3, erhitzt und konz., bis das Hydroxyd in körniges basisches Chlorid übergegangen ist, und wiederholt, so hat die erste Fraktion das höhere, die letzte das niedrigere At.-Gew. BRINTON u. JAMES (1400). Zur vorteilhaften Trennung besonders von Ytterbin-Erbin-Gemischen ist NH_3 noch eine zu starke Base. Vorzuziehen ist *Anilin*. G. KRÜSS (*Ann.* **265**, (1891) 16). — 2ᵃ. Man stellt zunächst möglichst säurefreies RCl_3 her durch vorsichtiges Verdampfen der Lsg. über einem Gasofen, Schm. und Erhitzen bis gerade zum Festwerden, löst in 50%ig. A., fügt die Lsg. von Anilin in 50%ig. A. in etwas größerer Menge als zur Bindung sämtlicher HCl nötig ist, zu (auf 20 g Oxyd 1 l Fl.), erwärmt auf 90°, wobei sich in 10 bis 30 Min. Flocken (befördert durch Rühren) ausscheiden, filtriert h. und wäscht mit 30- bis 50%ig. A. unter stetem Ersetzen des verdampfenden A. Der Nd. kann bei zu starker Verd. und bei Zimmertemp. ausbleiben. Fällt er bei letzterer, so ist er schleimig. Bleibt die Fällung aus, so kann man sie durch Einrühren von sehr verd. alkoh. NH_3 erzwingen. Die Menge des Nd. wächst bei weiterem Zusatz von Anilin in beschränktem Maße. Nie fällt mehr als 1/3 der Gesamtmenge der Erden. Wss. Lsgg. wirken wie die alkoh., geben aber sehr schlecht filtrierende Ndd. Das Verf. ist zur Verarbeitung kleinerer Mengen gut geeignet. Bei Ggw. von genügend Y (und Di) fällt auch dieses. Monoäthyl- und Dimethylanilin sowie o- und p-Toluidin liefern schlechtere oder gleiche Ergebnisse wie Anilin, schwächere Basen (wie Diphenylamin, α- und β-Naphthylamin) keine Ndd. KRÜSS (II, 109). — 2ᵇ. Bei Verarbeitung großer Mengen läßt man vorteilhaft freie HCl in der RCl_3-Lsg., gibt zur Fl. etwa ebenso viel Anilin wie sie Erde enthält, fällt, nachdem das Anilin gel. ist, durch *Ammoniak*, erwärmt 1 1/2 Stdn. auf 80° und fil-

triert auf trockenem Filter. Durch wenig NH_3 fallen die schwächer basischen Anteile; durch mehr die von mittlerer Basizität, während die am stärksten basischen in Lsg. bleiben. So kann ein außer Ho vor allem noch Y enthaltendes Er-Gut vom At.-Gew. 158.02 durch 3 Fraktionen in 4 Teile mit den At.-Geww. 168.8, —, 149.57, 102.15 zerlegt werden. Verarbeitet man ein Gut vom At.-Gew. 162.67 so, daß nacheinander Lsg. I, Nd. I, Lsg. II, Nd. II usw. gebildet werden, so erhält man die Mitte (Erbium) mit dem At.-Gew. 168.6 ziemlich scharf von Lsg. IV mit dem At.-Gew. 161.48 (Holmium) geschieden. Die Ndd. mit dem At.-Gew. 167.7 bis 167.9 enthalten kein Ytterbin. Krüss (II, 113). — Erhitzt man das *Nitrat* einer erbinhaltigen Yttererde nur gerade zum *Schmelzen*, erhält einige Zeit in klarem Fluß, erhitzt weiter bis zur beginnenden Trübung, löst in k. W., erhitzt auf 90°, fraktioniert die dabei abgeschiedenen Kristalle mehrmals und behandelt mit Anilinchlorhydrat, so erhält man ein nur scheinbar einheitliches Prod. mit dem At.-Gew. 166 bis 168. Krüss (II, 353). — [S. a. in VI, 2 unter Er, Ho, Tb, sowie weiter unten bei c^2, γ), S. 537.]

3. Die fraktionierte Fällung der Chloride mit *Kalilauge* ist in Verb. mit derjenigen der Nitrate durch MgO benutzt worden. [Siehe Arnold unter γ^2), Verf. 4., S. 516.]

4. Fraktionierte Fällung mit *Magnesiumoxyd* [S. 473]. Sie ändert in konz. sd. Chlorid-Lsgg. der Ytteritelemente (aus Sipylit mit etwa 75% Y_2O_3) die At.-Geww. und Absorptionsspektra sehr wenig. Dennis u. Dales (428).

5. *Oxydverfahren.* — Man löst 40 g Oxyd (wesentlich Y_2O_3 mit 28% Er_2O_3) in der eben ausreichenden Menge HCl, trägt 27 g des gleichen, in W. aufgeschwemmten Gemenges ein, bis die überstehende Lsg. keine Er-Banden mehr zeigt, dampft auf dem Wssb. zur Sirupdicke ein, läßt mehrere Stdn. auf dem lebhaft sd. Bade stehen, rührt anhaltend mit viel sd. W., läßt den Nd. sich absetzen, dekantiert die fast völlig von Er freie Lsg., kocht so weit wie möglich YCl_3 vom ErOCl durch NH_4Cl aus (zu viel NH_4Cl ist zwecklos, weil Y nie vollständig zu entfernen ist), dekantiert, dampft die an Er arme Y-Lsg. ein und stellt durch etwas *Ammoniak* drei Fraktionen mit abnehmendem Gehalt an Er, die letzte mit 94% Y_2O_3 (Mol.-Gew. 236) nach Überführen in Oxalat und Verglühen her. Die gelbliche Farbe des Oxyds deutet auf Tb. Ausbeute 40 g. Er läßt sich durch Wiederholung des Verf. weiter entfernen. Die Ergebnisse werden aber immer ungünstiger. Dasselbe gilt von der Anreicherung des Er in den beiden ersten, 74 und 49% Er_2O_3 enthaltenden Anteilen (7.7 g vom Mol.-Gew. 337 und 19 g von 302). Die Rk. von R_2O_3 mit RCl_3 verläuft nur in konz. Lsg günstig. Setzt man zu wenig W. zu oder rührt nicht anhaltend, so entsteht eine am Boden haftende kristallinische Kruste, der das Y nicht so vollständig entzogen werden kann. Die durch NH_3 entstehenden gallertartigen Hydroxydklümpchen verteilen sich, im Gegensatz zu den aus Nitratlsg. gefällten, schnell zur zarten Emulsion. Drossbach (2826).

ζ^3) *Basische Chloride auf trockenem Wege.* — Das Verf. [S. 419] scheint für die Trennungen in der Ytteritgruppe beachtenswert. Man verdampft die Lsg. der Oxyde (aus Gadolinit oder Monazit, von Ceritmetallen befreit) in einem kleinen Überschuß von HCl im Wssb., dann im Sandbad bis zum dicken Sirup, erhitzt diesen in einer Muffel allmählich bis zur schwachen Rotglut, wäscht aus der weißen M. die unveränderten Chloride durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen h. W. fort, bis die Lsg. trübe wird, gibt zu diesem Teil und den unl. Oxychloriden so viel HCl, daß diese gel. werden und dampft zur Trockne oder zum dicken Sirup ein. Diesen und den ohne HCl erhaltenen Trockenrückstand der Lsg. der neutralen (bzw. ziemlich sauren) Chloride behandelt man für sich wie vor in der Muffel, wodurch

aus jedem je ein neues basisches und saures Chlorid erhalten wird, usf. Mit jeder Trennung steigen die At.-Geww. in den basischen Chloriden und nehmen in den neutralen ab. Auf diese Weise gelangt man z. B. aus einem Gadolinit-Oxydgemisch vom At.-Gew. 107.5 beim dritten sauren Chlorid zu dem At.-Gew. 89.5, also nahezu zum reinen YCl_3, das aber nicht die ganze vorhandene Menge des Y umfaßt. GIBBS (552).

η) **Bromverbindungen.** η[1]) *Bromide.* — Krist. der normalen Bromide aus HBr ist nicht brauchbar. Das fraktionierte Schm. ist dem der Chloride nich einwandfrei überlegen. GIBBS (558).

η[2]) **Bromate.** — 1. Die Bromate [a, δ), S. 493], die leicht übersättigte Lsgg. bilden, sind zur Anreicherung von Er, Y und Dy geeignet, E. W. ENGLE (*Observations on the rare earths, Thesis, Univ. Illinois* **1916**), E. W. ENGLE u. Cl. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 61, 67), zur schnellen von Holmium und Dysprosium, nachdem die Elemente der Ceritgruppe durch doppelte Trennung mit Na_2SO_4 beseitigt sind, H. C. KREMERS u. C. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 593); zur Befreiung des Tu vom Yb. [S. a. unter α), S. 511, und unter 4.] C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1340 [II]). Dy und Ho sind vom Er verhältnismäßig leicht zu trennen, untereinander schwer; Thulium vom Er schnell, noch leichter Ytterbium, da $Yb(BrO_3)_3$ noch löslicher als $Tu(BrO_3)_3$ ist. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 187, 186). Die Reinigung des käuflichen Yttriumoxyds von den andern Ytteritelementen scheint nur bei 15° bis 16° Krist.-Temp. und bei Verarbeitung größerer Mengen gut zu verlaufen. Bei kleineren Mengen läßt man zweckmäßig das Fraktionieren der Dichromate durch K_2CrO_4 [s. S. 425 und 530] und durch Natriumglykolat [S. 420] folgen. [S. a. S. 541.] W. NIESSEN (*Beitrag zur Kenntnis des Y, Dissert., Zürich* **1913**, 35). — Die Trennung des Y vom Er gelingt nicht, wenn man die Bromate mit 9 Vol. H_2O über den Schmp. (74°) erhitzt und filtriert. CH. JAMES u. W. F. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 916).

2. In den Ytteritverbb. aus den Monaziterden sind Dysprosium und Holmium enthalten in den Bromatfraktionen, die löslicher als Tb sind [S. 507] und in der Hauptfraktion 5. [S. 488]. Man löst die Oxyde in $HBrO_3$, dampft ein, krist. fraktioniert aus W. um und erhält: a) am wenigsten l.: Dy, Ho und Y mit Spuren Tb; b) Y mit etwas Dy und Ho; c) Y mit sehr wenig Dy, Ho und Er; d) Y mit sehr wenig Er; e) Y und Er; f) Er, Tu, Yb, Lu (und Ct). Man mischt die am wenigsten l. Bromate nach ihrer Zus. mit den entsprechenden Fraktionen am löslicheren Ende der Gd-Tb-Reihe [507] und fraktioniert sehr lange weiter. Tb sammelt sich in dem am wenigsten l. Anteil. Dy trennt sich langsam vom Ho. Die Scheidung des Dy vom Tb durch die Bromate läßt viel zu wünschen übrig. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 45). [S. a. Dy und Ho, S. 534, 535.]

3. Vereinigt man die beim Schm. der Nitrate [S. 520] erhaltenen, am wenigsten basischen Fraktionen, die reich an Erbium sind und daneben Y, Sc und Yb aufweisen, verwandelt in die Bromate, fraktioniert einige Zeit, übergießt die einzelnen Fraktionen mit so viel W., daß etwa die Hälfte der Kristalle gel. werden kann, schüttelt bei 25°, bis Gleichgewicht eingetreten ist, und läßt das Feste sich absetzen, so enthalten die Fll. von der 7. bis zur 25. Fraktion in 100 T. W. von 123 auf 89 T. abnehmende Mengen Bromat mit At.-Geww., die von 159.50 auf 97.60 fallen. H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 645).

4. Aus den Lsgg. Thulium in nutzbaren Mengen aufweisender Mineralien (Ytterspat, Euxenit, gewissen Columbiten und Gadoliniten) entfernt man die Ceritmetalle durch Na_2SO_4, führt die Ytteritverbb. durch $Ba(BrO_3)_2$ in die Bromate über, fraktioniert, bis die farblosen ll. Fraktionen keine Absorptionsbanden von Ho und Dy mehr zeigen und frei von Tb sind, behandelt

den am leichtesten l. Teil (außer Er und Tu hauptsächlich Yb und Lu, vielleicht mit Spuren Sc) bei 16° weiter, wobei sich Er mit etwas Tu (schwach fleischfarben) schnell ausscheidet, während sich Tu (in 16 Wochen) in den zunächst liegenden Fraktionen (hell bläulichgrün) anreichert und Yb und Lu an das ll. Ende gehen, entfernt aus diesen Anteilen Cu, das gelblich grün färbt, und andere Verunreinigungen, kristallisiert, wenn die Fraktionen zu klein werden, aus verd. A., der bei fortschreitendem Fraktionieren von den Bromaten angegriffen wird, sodaß die Fll. stärker gefärbt werden und nach Br sowie Äthylacetat riechen, entfernt so weiter Yb vom Tu, vereinigt die ähnlich gefärbten Fraktionen, fällt sie als Oxalate und verglüht. Pr reichert sich in den Fraktionen die weniger l. als Er und Y sind, an. JAMES (II, 1338).

5. Über die Vereinigung des Bromat- mit dem *Äthylsulfat*-Verf. s. bei Dy [c^2, α), S. 534].

ϑ) **Jodverbindungen.** — Die Jodate haben Bedeutung zur Reindarst. des Y [c^2, ζ), S. 540]. MEYER u. WUORINEN. Setzt man verd. KJO_3-Lsg. langsam zur HNO_3-Lsg. des Oxydgemisches und verfährt wie bei der Chromatfällung [S. 532], so erhält man unter ständiger Verminderung des At.-Gew. (von 98.50 ab) als fünfte Fraktion ein Oxyd (2.65 g) mit dem At.-Gew. 93.20. HOLDEN u. JAMES (643).

ι) **Phosphorverbindungen.** — Yttrium läßt sich von etwas Er (Oxydgemisch vom At.-Gew. 94.7) besser unter Benutzung der Hypophosphite als der Phosphite oder Phosphate befreien. H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 639).

ι^1) *Hypophosphite.* — Man löst 10 g des Oxydgemischs in Ameisensäure, verd. auf 1 l, fügt unter Kochen und Rühren durch Dampf so viel 5%ige H_3PO_2 zu, daß etwa 2 g Nd. entstehen, wäscht, löst in HCl, fällt mit Oxalsäure, verglüht und wiederholt letzteres Lösen und Fällen. So werden 3 Fraktionen mit den At.-Geww. 96.15, 95.20 und 93.50 erhalten. Das Filtrat von der dritten Fraktion gibt nach dem Fällen mit Oxalsäure ein nahezu weißes Oxyd (2.5 g) mit dem At.-Gew. 88.30. HOLDEN u. JAMES (639).

ι^2) *Phosphite.* — Fällen der verd. HCl-Lsg. mit verd. Na_3PO_3-Lsg. unter Kochen mit Dampf und Behandeln dieses Filtrats und des folgenden auf dieselbe Weise liefert als fünfte Fraktion einen etwas gallertartigen, aber sehr schnell filtrierenden Nd., der nach zweimaligem Fällen der HCl-Lsg. mit Oxalsäure und Verglühen ein Oxyd (1.05 g) mit dem At.-Gew. 91.70 gibt. HOLDEN u. JAMES (642).

ι^3) *Phosphate.* — Durch ebensolches Fällen der auf 750 ccm verd. Lsg. von wenig Oxydgemisch in Salpetersäure, deren Konz. an HNO_3 1 : 9 ist, mit 100 ccm Ammoniumphosphat (durch annäherndes Neutralisieren von 10%ig. H_3PO_4 mit NH_3) und Wiederholung des Verf. mit dem Filtrat von diesem und von dem bei der Wiederholung fallenden Nd. erhält man ein Phosphat, das nach zweimaligem Fällen als Oxalat und Verglühen ein Oxyd (1.22 g) mit dem At.-Gew. 91.4 gibt. HOLDEN u. JAMES (641).

κ) **Kohlenstoff** und **Kohlenstoffverbindungen.** — κ^1) *Kohlenstoff* und *Carbonate.* — 1. Zuckerkohle ist zur Entfernung geringer Mengen schwacher basischer Oxyde in der Y-Gruppe geeignet. So wurde aus durch Gadoliniterden leicht gelblich gefärbtem Y_2O_3 vom At.-Gew. 93.03 nach Überführung in neutrale Chloridlsg. durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit C (10 g auf 1 g Oxyd in 66.6 ccm Lsg.) eine Erde mit dem At.-Gew. 96 abgeschieden. K. HOFMANN u. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 89). — 2. *Carbonate* s. unter a, ζ), S. 496.

κ^2) *Salze einbasischer aliphatischer Säuren.* — 1. *Formiate.* — [S. a. S. 419 u. 497.] Erbinerden [erhalten nach dem Oxyd-Verf., S. 490] von RO = 126.5 (schmutzig gelbrötlich) lassen sich durch Krist. der Formiate nicht weiter fraktionieren. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 102).

2. *Acetate (und andere).* — Fraktionieren der an Y reichen, an Tb, Yb und Er armen Laugen durch die *Acetate*, *Chloracetate* und *Butyrate* ist von keinem großen Nutzen. URBAIN (241). — Beim Lösen der basischen Nitrate in Essigsäure und fraktionierten Krist. sammeln sich am wl. Ende der Reihe Anschüsse von Acetaten, am ll. Ende nicht kristallisierbare Nitratlaugen. Eine Trennung ist so aber nicht zu erreichen. L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- und Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen **1906**), 52). — Eine einzige Krist. der aus Samarskit (vorgereinigt, At.-Gew. 113) erhaltenen NH_4-*Doppelacetate* aus stark konz. Lsg., namentlich beim Umrühren unter Eiskühlung, liefert einen Unterschied von etwa 4 Einheiten im At.-Gew. der Lauge und der Kristalle. Zur praktischen Trennung ist das Verf. wegen der zu leichten Löslichkeit der Doppelsalze nicht geeignet. HERMANN (53). Das K-Doppelacetat ergibt bei einer einzigen Krist. einen Unterschied im At.-Gew. von 11 Einheiten. Beim fraktionierten Krist. finden sich in den schwerer l. Anschüssen sehr bald einfache wl. Erdmetallacetate, während sich in den leichter l. Anteilen $KC_2H_3O_2$ ansammelt. HERMANN (54).

3. *Acetylacetonate.* — Das Oxydgemenge aus Monazitsand, das (nach Aufschließen mit H_2SO_4, Eintragen in die zehnfache Menge W., Fällen mit Oxalsäure, Kochen mit HNO_3 und Entfernung von Th, Ce, La und Di mittels K_2SO_4) durch Fällen in der Siedhitze mit KOH, Waschen, Kochen mit Oxalsäure und Glühen erhalten ist, löst man in HCl, behandelt mit $Na_2S_2O_3$, führt in Nitrate über, fällt deren 5‰ige Lsg. mit NH_3 wäscht durch Dekantieren, übergießt mit der ber. Menge Acetylaceton, filtriert die Kristalle von Y $[CH(COCH_3)_2]_3$, trocknet an der Luft, löst in h. A. oder Benzol, läßt erkalten, krist. die Lsg. der Kristalle und die Mutterlauge gesondert, löst die zuerst sich abscheidenden Kristalle wieder und verfährt so im ganzen sechsmal, bis die zuletzt erhaltenen Kristalle und die Mutterlauge, ebenso wie letztere von der vorhergehenden Krist., etwa das At.-Gew. 95.5 ergeben. In den Zwischengliedern rücken die At.-Geww. immer näher. Der größte Teil der Verbb. hat zwischen 98 und 102. G. URBAIN u. E. BUDISCHOVSKY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 620); G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 235).

4. *Stearate.* — [Vgl. b^1, γ), S. 507.] — Man tropft h. alkoh. 50%ige Kaliumstearatlsg. — erhalten durch Neutralisieren der Lsg. von Stearinsäure (Schmp. 69° bis 70°) (die käufliche mit Schmp. 55°, die zur Hälfte aus Palmitin- und Oleïnsäure besteht, genügt) in 95%ig. A. mit KOH-Lsg. (Phenolphthalein) und Verd. mit W., 1 ccm = etwa 0.2 g Stearinsäure — unter heftigem Rühren zu einer k. verd. neutralen Lsg. der Erdnitrate, rührt mehrere Stdn. weiter, filtriert auf einem Büchner-Trichter durch 2 Lagen Papier, wäscht, dampft das Filtrat auf das ursprüngliche Vol. ein, kühlt ab, tropft wieder h. Kaliumstearatlsg. ein u. s. f. Sollen mehrere ähnliche Fraktionen zusammen weiter verarbeitet werden (ohne Best. des At.-Gew.), so zers. man die in W. aufgeschwemmten Ndd. durch HNO_3, entfernt die frei gewordene Stearinsäure mech. und vereinigt die Nitratlsg. mit andern. Bleibt die Erdnitratlsg. etwas sauer, so wird vor dem Beginn der Trennung ein wenig Stearat zugefügt und die Stearinsäure entfernt, weil sonst die Ndd. hart und klumpig werden. Durch das Rühren wird der grobe, käsige Nd. fein und leicht. Bei sehr langem Rühren tritt eine sekundäre Zers. auf, die die Zus. des Nd. wesentlich ändert. C. W. STODDART u. C. W. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1077). Der Nd. läßt sich leicht filtrieren und waschen. Die Trennungen sind scharf und bestimmt. Namentlich zur Darst. von reinem *Yttrium* aus Monazit und Gadolinit geeignet. Die Schnelligkeit der Trennung erfährt beim Ausgehen von Monazit eine kurze Verzögerung bei der Fraktion vom ungefähren At.-Gew. 102. Macht man die ersten Fraktionen klein, so können die schwereren Erden schneller abgeschieden werden, und es hinterbleibt eine große Fraktion mit wesentlich niedrigerem At.-Gew. STODDART bei STODDART u. HILL (1079).

5. *Laktate* werden benutzt zur Verarbeitung eines durch die Phthalate [Verf. 5. unter $\varkappa^4$), S. 528] vorgereinigten *Yttrium*-Guts. Man führt 32 g Oxyd in die Nitrate über, macht die Lsg. durch sechsmaliges Eindampfen auf dem Wssb. neutral, verd. auf 8 l mit W. (in einem hohen Al-Gefäß), kocht unter Turbinieren, gibt 87 g Natriumlaktat zu, erwärmt (95°) und turbiniert weiter,

bis in 30 Min. ein weißer voluminöser Nd. entstanden ist, läßt auf 65° erkalten, filtriert vom Nd. (1. Fraktion), engt das Filtrat ein, bis eine merkliche Ausscheidung beginnt, läßt auf Zimmertemp. erkalten, filtriert (2. Fraktion), wiederholt dies dreimal und fällt das letzte Filtrat nach schwachem Ansäuern mit HCl durch Oxalsäure. Ausgangsgut vom At.-Gew. 100, 1. Fraktion 105, 2. und 3. 103, 4. 99.7, 5. 100.5, 6. 95.25. Th. Beer (*Gewinnung von reinem Y, Dissert., Zürich* **1915**, 18).

$\varkappa^3$) **Oxalate.** — [Siehe dazu auch a, ϑ), S. 498.] — 1. Man fällt die etwa 20% Er enthaltende, mit HCl oder HNO_3 ziemlich stark angesäuerte sd. Lsg. der Verbb. $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$, die aus Monazit und Cerit nach Abscheidung der Ceritmetalle [s. im Abschnitt H, c) das Mg-Doppelnitrat-Verf., S. 430, und die endgültige Reinigung der Sm-Fraktion, S. 484] erhalten sind, mit überschüssiger sd. *Oxalsäure*-Lsg. wodurch sämtliches Erbium abgeschieden wird, während ein großer Teil der Ytteritverbb. gel. bleibt, nutscht sofort ab, wäscht h. aus und wiederholt dies zwei- bis dreimal. Das noch etwas unreine Er_2O_3 ist gelb mit einem Stich ins Rote. Die sehr fein pulvrigen Ytteritoxalate verstäuben, abgesehen von den an Gd reichen, beim Verglühen, wenn die Temp. nicht sehr langsam gesteigert wird. In den leichtest l. hauptsächlich Yttrium enthaltenen Fraktionen sammelt sich auch Ca an, das durch mehrmaliges Fällen des Y mit NH_3 zu beseitigen ist. W. Muthmann u. L. Weiss (*Ann.* **331**, (1904) 16). [S. a. Ho unter c^2, β), S. 535.] Das fraktionierte Fällen mit Oxalsäure und mit $(NH)_2C_2O_4$ hat bei Verarbeitung größerer Mengen Samarskit (HNO_3-Lsg. des Chromatgemisches aus vorgereinigtem Gut vom At.-Gew. 112.98, mit Nd, Er, Ho, Dy und sehr viel Y) nicht den gewünschten Erfolg. Hermann (45).

2. Die fraktionierte Fällung durch *Kaliumbioxalat* schreitet ziemlich langsam vorwärts, kann aber vielleicht zu interessanten Ergebnissen führen. Man verd. die Nitrat-Lsg. aus Sipylit mit etwa 75% Y_2O_3 so stark, daß die Absorptionsbanden gerade deutlich sichtbar sind, fügt konz. KHC_2O_4-Lsg. (aus gleichen Mol. $K_2C_2O_4$ und $H_2C_2O_4$) hinzu, bis sich eben ein dauernder Nd. bildet und tropft unter ständigem Rühren weiter $^1/_{12}$ mol. KHC_2O_4-Lsg. zu, nach Abtrennung der ersten Fraktion (5 g) zur Mutterlauge u.s.f. Nach der dritten Fraktion sind alle Absorptionsbanden bis auf die des Er im Grün verschwunden. Wird dann die Mutterlauge durch konz. KHC_2O_4-Lsg. vollständig gefällt, so hat man aus einem Anfangsgut mit dem At.-Gew. 112.16 vier Fraktionen mit 118.80, 116.71, 111.08, 102.53. Die Fraktionierung kann wohl ziemlich schnell weiter geführt werden. L. M. Dennis u. B. Dales (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 425).

3. Eine Trennung der Ytteritmetalle untereinander läßt sich gut darauf gründen, daß ihre Oxalate mit *Ammoniumoxalat* Doppelsalze bilden, deren Lsgg. um so leichter übersättigt bleiben, je leichter sie sich lösen. Mit steigender Temp. erhöht sich die Löslichkeit außerordentlich, wenn man durch Zusatz von festem $(NH_4)_2C_2O_4$ für Sättigung an diesem Salze sorgt. Läßt man nach Verd. mit W. die Lsgg. bei 70°, 50° usw. im Thermostaten stehen, so erhält man 7 bis 8 Fraktionen, die systematisch weiter fraktioniert werden. Nach 100 Fraktionen ist die Trennung sehr weit vorgeschritten. C. Auer von Welsbach (*Monatsh.* **27**, (1906) 935). Das Verf. ist gut zur Scheidung der Ytteritmetalle, hervorragend zu der von Holmium und Erbium geeignet. K. A. Hofmann u. A. Burger (*Ber.* **41**, (1908) 308). Es arbeitet leidlich schnell, V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 573); ist mühsam und verläuft viel langsamer als die Trennung durch die Bromate, C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1343), liefert interessante Ergebnisse. Nachteile sind die Benutzung zweier Tempp. und die Notwendigkeit einer großen Zahl von Arbeitsreihen. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 183 [II]).

4. Durch Abscheidung der *Carbonatoxalate* aus der Lsg. der Oxalate in sd. amkal. $(NH_4)_2CO_3$ (NH_3 1:4) läßt sich aus Gadolinitlsg. zunächst Yttrium, am andern Ende Erbium erhalten. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 496 [I]; *Chem. N.* **95**, (1907) 181). Die spätern Ndd. ergeben bei Weiterbehandlung an dem einen Ende von Ho, Dy und Tb freies Erbium, am andern Thulium, Ytterbium und Scandium. JAMES (I, 498; II, 184). Man verrührt die aus den l. Natriumdoppelsulfaten dargestellten Oxalate des Gadolinits gut mit verd. NH_3 (1:5), das mit festem $(NH_4)_2CO_3$ gesättigt ist, löst vollständig auf dem Wssb., kocht, filtriert, kocht weiter, u. s. f., bis man 5 Fraktionen von annähernd gleicher Größe erhalten hat. Von ihnen besteht I hauptsächlich aus Y, II aus Ho und Dy, III aus einem Gemisch, IV aus Er sowie etwas Tu, Yb und Th, V aus Er. Die letzte Fraktion kann durch Eindampfen gewonnen werden. Überschuß von $(NH_4)_2CO_3$ ist möglichst zu vermeiden. Größere Mengen Y_2O_3 werden vorher besser durch MgO oder als Chromat abgeschieden. JAMES (I). Ähnliche Ergebnisse liefert das leidlich schnell arbeitende Verf. bei den Ytteriten aus Samarskit. Gewisse Oxalate aus Monazit ergeben aber die Elemente mit höherem At.-Gew. zuerst, während aus dem löslichen Anteil Fraktionen erhalten werden, deren At.-Gew. weit unter dem der Fraktionen aus dem weniger l. Anteil liegt. LENHER.

5. Die *Löslichkeit in Salpetersäure* [s. a. Ho unter c², β), S. 536] ist beim Oxalat des Ytterbiums größer als bei dem des Erbiums. Durch viele Kristt. kann man (aus den ersten Fraktionen der mit NH_3 weiter behandelten Endfraktionen der Äthylsulfate [S. 503]) stark rosafarbene Oxalate in den Anfangs- und fast farblose in den Endfraktionen erhalten. Die einesteils an Er, andernteils an Yb reichen Fraktionen weisen aber selbst nach Fraktionieren mit NH_3 noch Y auf. At.-Gew. des Oxyds aus der ersteren 148.6, aus der letztern 161.8. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 260). Dysprosium läßt sich durch das Verf. in einigen Formiat-Fraktionen anreichern, die aus den etwa das At.-Gew. 91 aufweisenden Äthylsulfat-Kristt. des Monazitsandes erhalten werden. URBAIN (266).

Über die Verwendung der Löslichkeit der Oxalate in *Schwefelsäure* s. S. 498.

6. Die *Salzsäure* ist der HNO_3 vorzuziehen. Man behandelt die aus der gesättigten Lsg. der Kaliumdoppelsulfate durch Oxalsäure gefällten Ndd. mit einer gerade zum völligen Lösen genügenden Menge HCl. Bald erscheint ein sehr stark rosa gefärbter kristallinischer Nd., dessen Menge langsam durch Zutritt immer weniger gefärbter Kristalle zunimmt. Zugleich wird die anfangs rosafarbene Fl. gelb, dann fast farblos. Sind zu dieser Zeit auch die Absorptionsbanden sehr schwach geworden, so dekantiert man die Fl., sättigt einen Teil der HCl durch NH_3 ab, filtriert und behandelt das Filtrat ebenso. Nach wenigen Wiederholungen erhält man ein Oxalat, das beim Glühen völlig farbloses Yttriumoxyd liefert. A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* [3] **5**, (1888) 414). — Löst man das Oxalat-Gemisch in sd. konz. HCl, dampft ein, bis sich auf der Fl.-Oberfläche Kriställchen zeigen, läßt erkalten, löst die Kristalle wieder in konz. HCl, während die Lauge eingedampft wird, und fährt so fort, wobei man die Kristalle mit ähnlichem At.-Gew. vereinigt, so erhält man in verhältnismäßig kurzer Zeit einerseits ein Prod. vom At.-Gew. 172.08, dessen rötliches Oxyd im Spektrum außer Er noch Ho und Dy aufweist, andererseits die farblosen Bestandteile [Y] noch schneller und ergiebiger sehr rein mit dem At.-Gew. 90 bis 93.

[Über die Vorteile des Verf. s. a. unter c^1, α), S. 511.] L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- und Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen **1906**), 55).

κ⁴) *Salze anderer Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs.* — [Über die Verwendung der *Succinate* s. unter a, λ), S. 499.]

1. *Sebacate.* — Man löst etwa 12 g Ytteritoxydgemenge in verd. HNO_3, bringt auf 1200 ccm, neutral. durch NH_3, kocht, rührt mit Dampf unter Aufrechterhaltung des Vol., fügt 10%ig. Ammoniumsebacat-Lsg. hinzu, bis sich eine angemessene Menge körniger und leicht filtrierbarer Nd. gebildet hat, behandelt das Filtrat ebenso und fährt so fort. So erhält man aus der 1. Fraktion (7 g) hell fleischfarbenes Oxyd mit dem At.-Gew. 97.60, 2. (1.7 g) 98.00, 3. (2.13 g) 96.30, 4. (5.23 g) 94.45, 5. sehr blaß fleischfarbenes, fast weißes Oxyd (2.23 g) 91.70. J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2642).

2. *Tartrate.* — [S. a. unter a, ι), S. 499.] — Man fällt gebrochen die 7 g Oxyde [in 1200 ccm?] enthaltende sd. neutrale Nitrat-Lsg. mit 20%ig. Natriumtartrat-Lsg. So erhält man aus der 1. Fraktion (2.1 g) Oxyd mit dem At.-Gew. 98.4, 2. (2.5 g) 96.1, 3. (2.0 g) 94.4. BONARDI u. JAMES (2644). — Sehr wirkungsvoll zur Trennung der Ytteritmetalle ist die Fällung der Tartrate in *Aceton*-Lsg. Man löst das aus 30 g Ytteritoxyden des Fergusonits erhaltene Nitrat in Aceton, tropft unter fortwährendem Rühren eine Lsg. von Weinsäure in Aceton bis zur Trübung und noch 10 ccm Überschuß zu, schüttelt den halb flockigen Nd. kräftig, läßt ihn sich absetzen, filtriert, versetzt das Filtrat mit 5 ccm Weinsäure, fährt so fort, wobei die mehr kristsch. Ndd. sich dann langsamer (zuletzt nach mehreren Stunden) und erst durch immer größere Mengen Weinsäure bilden, und fällt das 7. Filtrat durch $(NH_4)_2C_2O_4$ und NH_3. Man erhält nacheinander Yb (Lu und Neo-Yb), Ho, Er, Dy und Y. Die Ndd. sind schwierig von Weinsäure rein zu waschen. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1184).

3. *Citrate.* — Man fällt die neutrale sd., durch Luft gerührte Lsg. von 15 g Oxyden in HCl durch Natriumcitrat wie durch K_2SO_3 [S. 520] und versetzt das Filtrat von Fraktion 4 mit Oxalsäure. So erhält man (mit denselben Farben wie bei den Sulfiten) aus der 1. Fraktion (1.1 g) Oxyd mit dem At.-Gew. 99.8, 2. (4.4 g) 97.6, 3. (3.9 g) 95.6, 4. (2.8 g) 93.4, 5. (3.1 g) 92.1. BONARDI u. JAMES.

4. *Phenoxyacetate.* — Das Na-Salz gibt in der verd. sd. Ytteritnitrat-Lsg. fast keine Fraktionierung. BONARDI u. JAMES (2644).

5. *Phthalate.* — [S. a. unter a, μ), S. 501.] — Durch fraktionierte Hydrolyse der Phthalate (6 Anteile bei zwischen 50° und 90° steigender Temp.) wird der Gehalt an Holmium von 12 auf 25.4% angereichert. [S. dagegen die Nitrite, S. 512.] Aus einem Gemisch von Ho, Dy, Pr, Nd, Y und Tb reichern sich in der am meisten basischen Fraktion Tb, Pr und Nd an. Dy ist nicht vom Ho zu trennen. L. F. YNTEMA u. B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1163). Sehr oft erstarrt während des Lösens der Hydroxyde in der wss. Aufschwemmung von Phthalsäure oder während des Fraktionierens das Ganze zu einem dicken Brei, der nicht wieder in Lsg. zu bringen ist. Man muß dann auf Oxyd verarbeiten, das Nitrat darstellen und seine Lsg. wieder mit NH_3 fällen. TH. BEER (*Gewinnung von reinem Y, Dissert., Zürich* **1915**, 13). — Auf das Fraktionieren der Phthalate folgt das der *Laktate* [S. 525]. BEER (18).

6. *Camphorate.* — Ammoniumcamphorat gibt in der verd. sd. neutralen Nitrat-Lsg. fast keine Fraktionierung. BONARDI u. JAMES (2644).

$\varkappa^5$) *Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthaltende Kohlenstoffverbindungen.* — 1. *Kaliumcyanid* reichert Holmium in einem Y-Er-Gemisch gut an, ist aber unbequem anzuwenden. A. LANGLET (*Ark. Kem. Min.* **2**, (1907) Nr. 32). — 2. Die *Pikrate* [s. die Beschreibung bei Verf. 25. im Abschnitt G., S. 422] scheinen zur schnellen Trennung des Y von Er und Ho geeignet zu sein. L. M. DENNIS u. F. H. RHODES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 815). — 3. Natrium-m-*Nitrobenzolsulfonat* ist zur gebrochenen Fällung der verd. sd. Ytteritnitrat-Lsg. unbrauchbar. BONARDI u. JAMES (2644). Siehe dagegen Ho auf S. 536.

4. Krist. der *Äthylsulfate* [Abschnitt G., Verf. 26., S. 423; J, a, ν), S. 502] gibt in der Y-Gruppe gute fraktionierte Rohscheidung. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 227 [III]; [8] **18**, (1909) 274 [IV]). Holmium wird völlig vom Erbium getrennt. Beide sind beträchtlich durch Y verunreinigt, das sich zwischen sie lagert. URBAIN (IV, 278). Aus Fraktionen, die reich an Ho sind, ist Er sehr schwierig zu erhalten. [Vgl. a. die Kritik auf S. 511 und S. 490.] C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 183). Die Äthylsulfate sind zur Aufarbeitung mancher Bromatfraktionen auf Dy [Näheres unter c^2, α), S. 535] geeignet. E. W. ENGLE u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 61); B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 348).

Man krist. die aus Gadolinit erhaltenen Äthylsulfate zehnmal, verwandelt das in der Mutterlauge vorhandene Gemenge von Y, Er, Yb und Th in die Nitrate und trennt diese durch teilweises Zers. G. URBAIN (*Compt. rend.* **132**, (1901) 136). Nachdem die Ytteritmetalle durch die Äthylsulfate in 60 Reihen mit etwa 15 Fraktionen roh geschieden, die Ceritmetalle durch die Mg-Doppelnitrate entfernt sind, durch die Mg-Bi-Salze weiter geschieden und Gd vom Tb unter Anwendung der Ni-Verb. getrennt ist, krist. man die *Nitrate* aus HNO_3. Dadurch wird geschieden Terbium völlig vom Dysprosium, dieses, das zuerst krist., langwierig und mühsam vom Holmium, das mit Yttrium in die folgenden Fraktionen geht. Ho und Y lassen sich durch die Nitrate nur annähernd trennen. URBAIN (IV, 277). — Die von Elementen der Tb- und Ce-Gruppe freien Endfraktionen von der Krist. der Äthylsulfate führt man in *Sulfate* über, krist. diese wiederholt, wobei sich im Anfange rosafarbene, an Erbium reiche Krusten bilden, während Y und Yb sich in den Mutterlaugen anhäufen, fällt, wenn diese die Hauptmenge ausmachen, mit Oxalsäure, glüht, führt in Nitrate über und trennt Yttrium vom Ytterbium als *basische Nitrate* durch Schm. oder teilweises Fällen mit NH_3. URBAIN (III, 271).

5. *Azobenzolsulfosäure* liefert in der h. verd. sauren Lsg. der Oxyde in HCl bei der fraktionierten Fällung Ndd., deren Farbe sich praktisch nicht ändert, und deren Oxyde etwa dasselbe At.-Gew. ergeben. BONARDI u. JAMES (2643).

6. *Dimethylphosphate.* — Oxyde aus Y, Ho, Dy nebst Spuren von Er, Sm, Gd, Tb, Nd und Pr löst man in HCl, verd., kocht mit überschüssiger NaOH, filtriert, wäscht mit h. W. chlorfrei, löst in verd. Methylphosphorsäure unter Rühren und nimmt nach Verf. 29. im Abschnitt G. [S. 424] die Fraktion I bei 38°, II bei 48°, III bei 65° und IV bei 96°, um Erbium abzuscheiden und Ho mit Dy anzureichern. Aus der Mutterlauge von IV werden durch fraktioniertes Eindampfen vier weitere Fraktionen zur Anreicherung von Dysprosium erzeugt. In Fraktion I reichert sich Er an; Ho und Dy sind auch zugegen. II enthält Ho und Dy sowie sehr wenig Er; VI sehr viel Dy, weniger Ho und eine sehr kleine Spur Nd; VII Nd, Spuren Sm und Dy, kaum wahrnehmbar die grüne Ho-Linie; VIII große Mengen Nd, sehr wenig Pr und eine Spur Sm. J. C. MORGAN u. C. JAMES

(*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 15; *Chem. N.* **109**, (1914) 14). Das Fällen mit Natriumdimethylphosphat ist auch zur Anreicherung von Yttrium geeignet. Löst man 8 g Oxyd (Y mit etwas Er, At.-Gew. 94.7) in HCl, verd. auf 750 ccm, setzt unter Kochen und Rühren durch Dampf so viel verd. $Na(CH_3)_2PO_4$-Lsg. zu, daß etwa 1 g Oxyd gefällt wird, filtriert schnell, wiederholt dies mit dem Filtrat usw., so erhält man nach der Fällung als Oxalate und Verglühen 3 Fraktionen mit den At.-Geww. 96.60, 95.60 und 94.70. Nach Eindampfen des Filtrats bis zur Abscheidung eines Nd. und Wiederholung liefert das Filtrat ein Oxalat, das nach Überführung in das Hydroxyd, nochmaliger Fällung als Oxalat, Verglühen und Abscheidung als Dimethylphosphat 0.10 g Oxyd vom At.-Gew. 91.90 gibt. H. C. Holden u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 639, 641).

λ) **Chromate.** — [S. a. Krüss und Loose auf S. 425.] — 1. Man fällt die Sulfat-Lsg., die nach Entfernung der Ceritmetalle als K_2SO_4-Doppelsalze durch Fällen der Mutterlauge mit Oxalsäure, Verglühen und Lösen in H_2SO_4 erhalten ist, fraktioniert mit etwa $^1/_{10}$ der im ganzen nötigen Menge K_2CrO_4, wodurch vorwiegend Erbium, Holmium und Thulium in die Ndd. gehen, gibt zu den roten Mutterlaugen wieder $^1/_{10}$ T. K_2CrO_4 und neutral. zugleich mit NH_3, bis die Lsg. gelb ist, wodurch ein zunächst flockiger, bald kristallinisch werdender Nd. entsteht. Man erhält so meist schon mit der zehnten Fällung reines Yttrium (ohne die Absorptionsbanden des Nd, Pr, Er, Ho, Tu und Sm, mit dem At.-Gew. 89) als basisches Chromat, das (ebenso wie die erste Fraktion) nach dem Auswaschen in saurer Lsg. mit A. red., in das Oxalat übergeführt und verglüht wird. H. Moissan u. Étard (*Compt. rend.* **122**, (1896) 573; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1271). — Das Verf. trennt die Elemente sehr schnell und ist besonders zur Darst. reiner Yttrium-Verbb. geeignet. Man führt 140 g der aus Sipylit erhaltenen Oxyde in Nitrate über, neutral. die 15 l Lsg. mit NH_3, fügt unter Rühren 1 l etwa 10 %ige K_2CrO_4-Lsg. zu, läßt den flockigen Nd. sich absetzen, wäscht unter Dekantieren mit W., bis NH_3 keinen Nd. mehr erzeugt, fällt das Waschwasser mit NH_3, löst in HNO_3 und fügt die neutrale Lsg. zur Mutterlauge, neutral. diese sorgfältig mit NH_3, fällt mit 1 l K_2CrO_4-Lsg. und wiederholt dies viermal, wonach die letzte Mutterlauge (samt Waschwasser) durch NH_3 gefällt wird. Aus dem ursprünglichen Gut mit dem At.-Gew. 107.94 erhält man so 6 Fraktionen, wovon die erste (sehr gering) und zweite das At.-Gew. 133.54, die andern (3) 126.13, (4) 114.04, (5) 97.83, (6) 94.01 zeigen. Die beiden letzten, die etwa die Hälfte des Materials aufweisen, enthalten Y mit etwa 10 % der Oxyde von Tb, Er und Yb, die (At.-Gew. 107.07) durch dasselbe Verf. entfernt werden können. Die vereinigten obigen vier ersten Fraktionen geben bei wiederholter Fällung drei Fraktionen mit den At.-Geww. 145.34, 127.38 und 103.75. Die mittlere Fraktion davon kann in zwei Teile mit 150.03 und 124.53 gespalten werden. L. M. Dennis u. B. Dales (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 423).

2. Nach dem *Dichromat*-Verf. von Muthmann u. Böhm [S. 425] behandelt man das durch das Bromat-Verf. [S. 523] an Y angereicherte Gut. Man löst 40 g R_2O_3 in 1 l wss. CrO_3, versetzt mit K_2CrO_4 bis zur Trübung, kocht, rührt mit W.-Dampf, tropft durch den andern Tubus der Retorte K_2CrO_4 zu, hält durch Regeln des Brenners das Vol. ungeändert und fällt 2 Fraktionen mit 10 %ig., 4 mit 5 %ig. K_2CrO_4-Lsg. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 768). Man läßt durch einen Injektor W.-Dampf und sehr verd. K_2CrO_4-Lsg (10- und 5 %ig.) ansaugen, so daß diese langsam und in feiner Zerstäubung in die gleichzeitig in steter Bewegung und in wallendem Sieden erhaltene $R_2(Cr_2O_7)_3$-Lsg., die sich in einer tubulierten Retorte befindet, befördert wird. W. Niessen (*Beitrag z. Kenntnis des Y, Dissert., Zürich* **1913**, 37). [S. a. S. 543.] So arbeitet im wesentlichen auch Th. Beer (*Gewinnung von reinem Y, Dissert., Zürich* **1915**, 20). — Man löst eine kleine Menge Oxydgemisch (Y mit etwas Er, At.-

Gew. 94.7) in wss. CrO_3, neutral. mit etwas Oxyd, verd. mit W. auf 750 ccm, fällt unter Rühren mit Dampf und unter Erhitzen mit einem Brenner durch 250 ccm 10%ige K_2CrO_4-Lsg., verfährt mit dem Filtrat von diesem Nd. und den folgenden ebenso und fällt das Filtrat von der vierten Fraktion mit NH_3. So erhält man eine Fraktion (1.93 g) mit dem At.-Gew. 89.70. Die vier ersten Fraktionen geben nach dem Lösen in etwas überschüssiger HCl und Reduzieren mit A. nach zweimaligem Fällen als Oxalate und Verglühen vier Prodd. (0.26, 1.60, 0.45, 0.90 g) mit den At.-Geww. 103.40, 98.00, 96.15, 94.20. H. C. Holden u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 642). — Das Verf. ist u. a. anwendbar auf die Bromat-Fraktionen von Xenotim, die im wesentlichen Y, Ho (At.-Gew. 133.6) und Y, Er (At.-Gew. 92.5 und 96.2) enthalten, und auf Gemenge. Man braucht die doppelte Menge des Erdgemisches an CrO_3 und für jede Fraktion 500 ccm 10%ige K_2CrO_4-Lsg. Gadolinit-Bromat-Fraktion muß mit MgO und K_2SO_4 vorbehandelt werden. Die Erde vom At.-Gew. 91.2 verlangt die vierfache Menge CrO_3 und 250 ccm K_2CrO_4-Lsg. für jede Fraktion. J. E. Egan u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 370). [Über die Reinigung dieses Y_2O_3 und weitere Benutzung des Chromat-Verf. s. unter c², ζ), S. 544.] — Das Verf. ist für größere Mengen Samarskit (vorgereinigt, At.-Gew. 112.98, mit Nd, Er, Ho, Dy und sehr viel Y) unzureichend, L. Hermann (*Über die Trennung der Ytter- und Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen) **1906**, 45); scheint zur Befreiung des Y vom Erbium nicht geeignet zu sein. K. Th. Postius (*Unterss. in der Ytteritgruppe, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1902**, 19). — Dasselbe wie das obige Verf. leistet Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zur neutralen $R(NO_3)_3$-Lsg. James (769). [S. a. S. 426.]

3. Die teilweise *Zers.* der Chromate [vgl. bei der Cergruppe, S. 435] ergibt keine Trennung. Wenn man die zur Trockne verdampfte Lsg. der Oxyde in konz. wss. CrO_3 6 Stdn. auf 250° erhitzt, ist Zers. nur an der Oberfläche zu bemerken. Nach dem Ausziehen mit h. W. zeigt der Abdampfrückstand der Lsg. nach achtstündigem Erhitzen auf 300° schwache Zers. Aus seiner Lsg. und der des vorigen in h. HCl wird Oxalat in Spuren gefällt. Dennis u. Dales (422).

μ) **Wolfram-, Molybdän- und Arsenverbindungen.** μ¹) *Wolframate.* — Man fällt gebrochen die 12 g Ytteritoxyde in 1200 ccm enthaltende verd. sd. $R(NO_3)_3$-Lsg. unter Rühren mit 20%ig. Na_2WO_4-Lsg., läßt den stark kolloiden, schwer filtrierbaren Nd. über Nacht stehen und arbeitet mit dem Filtrat weiter. So erhält man aus der 1. Fraktion (0.12 g) Oxyd mit dem At.-Gew. 96.9, 2. (1.30 g) 97.7, 3. (1.20 g) 97.0, 4. (2.20 g) 96.9, 5. (1.40 g) 94.4, 6. (3.70 g) 91.1. J. P. Bonardi u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2644). — Nur mit einer Probe von Samarskitoxyden wurden folgende Ergebnisse erhalten: Sd. Natriumwolframat (2 : 24, 10 : 24?)-Lsg. löst die Samarskitoxyde sehr schnell zu einer orangeroten Fl., die bald reichlich gelbe Nadeln abscheidet. Ihre gelbe, orange getönte Lsg. in h. W. gibt, nachdem sie nach 1 Stde. von der großen Menge gelber Nadeln getrennt ist, bei weiterem Erkalten orangefarbene neben sehr viel weniger und kleineren gelben körnigen Kristallen. Ihre gemeinsame Lsg. in h. W. scheidet nach einiger Zeit flockige M.M. gelber Kristalle ab. — *Ammoniumphosphorwolframat*-Lsgg. lösen die Samarskitoxyde ebenfalls sehr schnell beim Kochen. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 565).

μ²) *Molybdate.* — Aus der tief orangefarbenen Lsg. in $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ setzen sich in 24 Stdn. hellgelbe, danach stark glitzernde orangerote Kristalle ab. Aus ihrer gemeinsamen Lsg. fallen durch $HgNO_3$ blaßgelbe Flocken, die beim Kochen und Stehen zu einer hellgelben stark kristsch. M. werden. Die Lsg. der am wenigsten l. Kristalle gibt in 24 Stdn. schöne prehnitähnliche Kristallgruppen. Die Mutterlauge davon reagiert mit $HgNO_3$ wie erwähnt. — $5(NH_4)_2O,10MoO_3$ scheint zunächst eine kristsch. M. zu liefern, die aber im sd. Überschuß löslich ist. Die Lsg. scheidet orangebraune Kristalle ab, wird nach 24 Stdn. rosafarben, liefert dann im Spektroskop keine Absorptionsbanden und mit $(NH_4)_2C_2O_4$ einen weißen, sich langsam absetzenden kristallinischen Nd. Der Abdampfrückstand der darüber stehenden klaren rosenroten Fl. schm. zu einer grünlichen M. Das orangefarbene kri-

stallinische Salz löst sich in sd. W. bis auf einen geringen gelben kristallinischen Rückstand. Die Lsg. setzt gelbe Kristalle ab. GIBBS.

μ^3) *Arsenverbindungen.* — 1. Man fällt die verd. HNO_3-Lsg. von etwas Er enthaltendem Yttriumoxyd (At.-Gew. 94.7) durch verd. Na_2HAsO_4-Lsg. unter Kochen mit Dampf und behandelt dieses und die folgenden Filtrate auf dieselbe Weise. Vierte Fraktion ist ein Nd., der nach dem Lösen in HCl, Fällen als Oxalat und Verglühen (2.64 g Oxyd) das At.-Gew. 91.8 hat. Nur der erste Nd. ist etwas gallertartig. HOLDEN u. JAMES (642). — 2. Man kocht dasselbe Gut mit verd. *Natriumkakodylat*-Lsg. durch Dampf, löst den Nd. in HCl, kocht mit 4%ig. NaOH-Lsg. und fügt zum Filtrat mehr NaOH. So werden nach zweimaligem Fällen als Oxalate und Verglühen Ndd. (je etwa 2 g Oxyd) mit den At.-Geww. 96.80 und 93.70 erhalten. Das Filtrat vom ersten Kakodylat-Nd. gibt durch mehr Kakodylat einen Nd., der nach derselben Behandlung wie vor Fraktionen (2.70 und 0.90 g) mit den At.-Geww. 93.70 und 92.20 liefert. Der dritte Kakodylat-Nd. gibt nach zweimaliger Fällung als Oxalat ein Oxyd mit dem At.-Gew. 91.80. HOLDEN u. JAMES (640).

ν) **Eisen- und Kobaltverbindungen.** — 1. *Kaliumferrocyanid* eignet sich zur Reinigung des Yttriums von den andern Elementen der Gruppe aus schwach saurer Lsg. Nachdem aus dem aus Gadolinit, Fergusonit oder Samarskit erhaltenen Gemenge der Rohoxyde die Ceritelemente durch Na_2SO_4 abgeschieden worden sind, säuert man das Filtrat etwas mit HNO_3 an, verd., fügt so viel schwache $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. zu, daß ein Nd. frühestens in 1 Stde. auftritt, dann mehr, fährt so fort, bis das Filtrat nicht mehr die Er-Banden zeigt, fällt mit Oxalsäure oder $K_2C_2O_4$, verglüht, löst in HNO_3 unter Zusatz von nur so viel W., daß eine sehr konz. sirupartige Lsg. entsteht, und entfernt, wenn diese noch die Banden des Nd und Er zeigt, ersteres durch Na_2SO_4, letzteres wie oben. Das nach Fällen des Filtrats als Oxalat und Verglühen erhaltene Y_2O_3 wird noch von Fe, Ca und Mn gereinigt. Aus den Erden des Gadolinits gewinnt man $^1/_{10}$ als reines, $^1/_{20}$ als sehr reines Y_2O_3. Zur Trennung der anderen Ytteritelemente ist $K_4Fe(CN)_6$ nicht geeignet. A. H. ROWLAND (*John Hopkins Univ. Circular* **112**, 73; *Chem. N.* **70**, (1894) 68). Das Verf. ist weder neu noch besonders wertvoll. W. CROOKES (*Chem. N.* **70**, (1894) 82). Das Verf. liefert aus einem mit Spuren von Di und Er verunreinigten Oxyd (RO = 81.40) (aus Gadolinit nach Entfernung der Ceritverbb. und Beseitigung der schwächsten Ytteritbasen nach dem Oxyd-Verf. [S. 516]) ziemlich schnell Y_2O_3 vom Aeq.-Gew. 76.0 [At.-Gew. 90]. Man setzt zu je 200 ccm Lsg. (mit etwa 65 g Oxyd) 30 ccm konz. HNO_3 und 500 ccm W., rührt mit $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. (50 ccm bei Zimmertemp. gesättigter mit 50 ccm W. verd.) um, läßt 12 Stdn. stehen, hebt die klare Fl. von dem weißrötlichen Nd. ab, kocht diesen mit NH_3, filtriert, wäscht, glüht, löst in HCl, trennt durch Oxalsäure vom Fe, glüht, löst in HNO_3, fällt wieder mit Oxalsäure, glüht, wäscht (in dem stark gelben Oxyd, RO = 87.0, ist Er angereichert), fällt zum zweitenmal mit 10 ccm $K_4Fe(CN)_6$-Lsg., die mit 10 ccm W. versetzt ist, (RO = 84.7), und erhält so Oxyde mit immer kleiner werdendem Aeq.-Gew. und immer hellerer, zuletzt weißer Farbe, bis eine Lsg. bleibt, die durch $K_4Fe(CN)_6$ nicht mehr gefällt wird, und aus der Oxalsäure einen Nd. mit RO = 76.0 bis 76.58 abscheidet. Auf solche Anteile werden auch die Oxyde mit höherem RO nach ihrer Vereinigung verarbeitet. Das Spektrum des Nitrats dieser Anteile zeigt in der sirupartigen Lsg. kein Er, aber Di sehr deutlich. Letzteres wird durch K_2SO_4 gefällt, wobei auch eine andere Erde (die hauptsächlich das genannte, noch ziemlich hohe Aeq.-Gew. bewirkt) entfernt, allerdings auch etwas Y abgeschieden wird. Man gibt [vgl. a. Verf. 8. im Abschnitt G., S. 415] die durch längeres Erwärmen auf dem Wssb. möglichst neutral gemachte sirupartige Nitratlsg. nach starkem Verd. mit

W. in gesättigte K_2SO_4-Lsg., die viel gepulvertes festes K_2SO_4 enthält, filtriert nach 3 Wochen, während derer gelegentlich stark geschüttelt wird, und wäscht fünf- bis sechsmal mit gesättigter K_2SO_4-Lsg. Aeq.-Gew. des Oxyds im Nd. 75.69, in einem andern Fall 75.55 [At.-Gew. 89.33], im Waschwasser 75.7. Das Oxyd mit RO = 75.55 liefert zwar noch gut filtrierende und waschbare Ferrocyanide, aus ihnen aber Oxyde mit nur geringen Unterschieden im Aeq.-Gew. Die Behandlung mit $K_4Fe(CN)_6$ scheidet zuerst eine Fraktion mit stark orangegelbem Oxyd von RO = 108.4 ab, das Er, Ho und Tb enthält. Das Tb wird durch Na_2SO_4 [Verf. a, γ[2]), S. 492] entfernt, das sonst eine wesentliche Zers. nicht bewirkt. A. BETTENDORFF (*Ann.* **352**, (1907) 105). Wird das aus der letzten Mutterlauge der Formiatkrist. der Erden des Orthits [S. 497] erhaltene Oxyd mit dem Aeq.-Gew. 80.50, das überwiegend Y neben wenig Er und vielleicht Yb enthält, in saurer salpetersaurer Lsg. wie vor gereinigt, so erhält man blendend weißes Y_2O_3 mit RO = 75.17, das in sirupdicker HNO_3-Lsg. keine Spur von Absorptionslinien zeigt. BETTENDORFF (96). $K_4Fe(CN)_6$ fällt Holmium vor Y und Er. A. LANGLET (*Ark. Kem. Min.* **2**, (1907) Nr. 32). Über eine Verbesserung s. Verf. 17. unter c[2], ζ) [S. 544].

2. Die fraktionierte Fällung der *Ferricyanide* gestattet eine schnelle Reinigung des Yttriums von Er, Tu und Yb, da ihre Salze noch weniger l. in W. sind als das des Yttriums. A. J. GRANT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 937).

3. Die *Kobalticyanide* [die schon B. S. HOPKINS u. E. WICHERS (*Sitzung der Am. Chem. Soc. in Kansas City, April* **1907**) zur Trennung von Er und Y empfahlen] ergeben eins der schnellsten Verff. zur Darst. von reinen Yttrium-Verbb. Man tropft $K_3Co(CN)_6$-Lsg. in die sd. mit Dampf gerührte RCl_3-Lsg. Dieser Nd. ergibt z. B. aus 15 g Ausgangsgut 9.4 g fleischfarbenes Oxyd vom At.-Gew. 97.2, das Filtrat 4.9 g fast weißes mit nur Spuren Er vom At.-Gew. 91.3. Fraktioniert man weiter und fällt erst das Filtrat von der 4. Fraktion durch Oxalsäure, so erhält man aus der 1. Fraktion 11.9 g Oxyd von fleischfarbener Tönung vom At.-Gew. 98.7, aus den folgenden Fraktionen weiße Oxyde, und zwar: 2. (11.3 g) 95.1, 3. (10.4 g) 90.8, 4. (4.1 g) 88.2, 5. (0.7 g) 90.5. Die letzte Fraktion enthält Nd. In ihr und der vorletzten treten keine Er-Banden auf. J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2645). Zur *Darst. von $K_3Co(CN)_6$* fällt man h. $CoCl_3$-Lsg. vollständig mit KCN, filtriert, wäscht, löst in KCN, kocht, fügt allmählich Essigsäure zu, gibt die Lsg. des rohen $K_3Co(CN)_6$ zu stark saurer sd. $CuCl_2$-Lsg., filtriert, wäscht, kocht mit KOH, filtriert und dampft die gelbe Lsg. ein, bis beim Abkühlen Kristalle erscheinen. P. S. WILLAND u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1200). Gut wird die Scheidung von Yttrium und Erbium für beide Elemente, wenn man die auf 800 ccm verd. Lsg. von 25 g Oxyd in HCl sd. in 2 Fraktionen trennt und diese nochmals zerlegt. Zur Anreicherung von Dysprosium und Holmium und zur Trennung von Yttrium in ihrem Gemisch, das noch Spuren von Er, Tb und Nd enthält, wird die sd. verd. Nitratlsg. fraktioniert gefällt. Kocht man die einzelnen Ndd. mit NaOH, filtriert, wäscht, löst in HNO_3, fällt die Oxalate, verglüht und löst in HNO_3, so zeigt die 1. Fraktion Dy und Ho sehr viel, Nd und Er in Spuren; die 2. viel Dy und Ho, wenig Nd, Spuren Er; die 3. viel Nd, Dy und Ho, Spuren Er; die 4. ist hauptsächlich $Y(NO_3)_3$ mit viel Nd, wenig Dy und Ho. C. JAMES u. P. S. WILLAND (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1499).

c[2]) Verfahren für die Einzelelemente.

α) **Dysprosium.** — 1. Das durch Fraktionieren der *Bromate* oder *Äthylsulfate* [nach ENGLE u. BALKE, S. 493, 502] schon recht rein erhaltene Gut wird weiter nach einem dieser Verff. [Näheres weiter unten] krist. Keins entfernt sämtliches Ho, das Bromat-Verf. das meiste. Wirksamer als dieses zur

Reinigung von Tb, Nd und Pr ist das Äthylsulfat-Verf. H. C. KREMERS, B. S. HOPKINS u. E. W. ENGLE (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 599). Die letzten Spuren Pr und Tb lassen sich, wenn überhaupt, nur langsam entfernen. Ein kleine Mengen Nd, Pr und Tb enthaltendes Gut (vom unl. Ende der Reihe D [S. 493], hellbraun, At.-Gew. 161.2 bis 161.9) ändert sich durch fraktionierte Krist. des *Nitrats* aus 60%ig. HNO_3 unter Zusatz von $Bi(NO_3)_3$ wenig. Die B. übersättigter Lsgg. wird durch Impfen oder nicht vollständiges Lösen vermieden. ENGLE; ENGLE u. BALKE (60). Die letztere Feststellung auch bei HOPKINS u. KREMERS (348).

2. Die Bromatfraktionen, die außer Dy wenig Nd, Pr und Tb sowie eine schwache Spur Ho enthalten (Reihe D von ENGLE u. BALKE [S. 493]), ergeben nach vielen weiteren Fraktionen der *Bromate* eine starke Anreicherung von Dy in der Mitte, die hauptsächlich Dy und Ho, mit sehr wenig Tb und anderen Erdmetallen enthaltenden (Reihe C) am wl. Ende. In Reihe D werden die Fraktionen mit stärkeren Ho-Banden vom löslichen Ende zeitweilig entfernt. B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* 17, (1921) 348). Stellt man aus Gadolinit, nachdem zweckmäßig die Ceritgruppe durch die Na-Doppelsulfate abgeschieden worden ist, die Bromate dar und krist. 50mal in 3 parallelen Reihen, so reichern sich (während Sm, Nd, Pr an das unl., Y, Er Tu an das l. Ende gehen) Dy und Ho in den mittleren Fraktionen an. Man setzt aus diesen drei neue Reihen an, von denen die eine (B) die mittleren, an Dy und Ho reichsten Teile erhält (neben kleinen Mengen von weniger l. Nd und Pr sowie leichter l. Er und Y), gibt zu diesen nach einiger Zeit von den beiden andern Reihen die an Dy und Ho angereicherten Teile (von der einen vom l. Ende, in der Er und Y konz. werden, die weniger l.; von der andern vom wl. Ende, in der Pr und Nd konz. werden, die leichter l.), sodaß sich (30 Kristt.) das meiste Dy und Ho in B sammelt und krist. dann diese Reihe noch 60mal. So wird Dy und noch mehr Ho angereichert. H. C. KREMERS u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 594). Ein unreines $Dy(BrO_3)_3$ (mit 1 oder 2% Ho, kleinen Mengen Pr und Nd sowie Spuren von Tb) liefert, wenn die l. Endfraktionen, in denen Ho angereichert ist, von Zeit zu Zeit entfernt werden, in 125 Reihen in den wl. Fraktionen ein schwach lederfarbenes Oxyd mit etwas Ho und schwachen Spuren Nd und Pr. Es wurde zur Best. des At.-Gew. des Dy benutzt, das durch das Ho nur um 2 bis 3 Einheiten in den zweiten Dezimalen geändert wurde. KREMERS, HOPKINS u. ENGLE (599).

3, a) Man löst das bei der Krist. der Bromate sich ergebende, wenig Nd, Pr und Tb sowie eine schwache Spur Ho enthaltende hellbraune Oxyd (vom unl. Ende der Reihe D [oder auch C], At.-Gew. 161.2 bis 161.9) unter mäßigem Erwärmen in der ber. Menge *Äthylschwefelsäure* (0.63 n.), verdampft die neutrale Lsg. unter schwachem Erwärmen und vermindertem Druck, schließlich unter Überblasen von Luft, zur Krist., löst in abs. A. auf dem Dampfbade bei einer für die Hand gut erträglichen Wärme und fraktioniert weiter [20 Reihen, HOPKINS u. KREMERS (348)]. In den am wenigsten l. Fraktionen reichern sich Nd und Pr schnell, in den weniger l. Tb viel langsamer an, während Dy mit der Spur Ho [und einer Spur Tb, HOPKINS u. KREMERS (349)] in die mittleren und ll. Fraktionen geht. Vor der Krist. der Äthylsulfate wurde ein so gut wie nutzlos bleibendes Fraktionieren der Nitrate [s. unter 1.] eingeschoben. Man entfernt nach 50 Krist.-Reihen 5 Fraktionen am l. Ende, in denen sich Nd angereichert hat, fällt die vereinigten übrigen nach Verd. mit H_2S, dann mit Oxalsäure und verglüht. E. W. ENGLE (*Thesis, Univ. Illinois*); E. W. ENGLE u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 61). Aus dem noch etwa 1% Tb sowie wenig Nd und Pr enthaltenden Dy läßt sich zwar durch 60 Fraktionsreihen (Lösen in abs. A. bei 35° bis 40°, Krist. bei 9°) eine beträchtliche Menge Tb am

wl. Ende konz., aber nicht vollständig vom Dy scheiden. Nd und Pr werden fast vollständig entfernt. Auch das aus der Reihe C der Bromate durch die Äthylsulfate mit 1% Tb, sowie Ho und kleinen Mengen Nd und Pr erhaltene Dy läßt sich durch 65 weitere Fraktionen praktisch vollständig nur vom Pr und Nd befreien, während Ho nicht entfernt und die Menge des Tb nur vermindert wird. KREMERS, HOPKINS u. ENGLE (600); HOPKINS u. KREMERS (349).

3, b) Man löst das neben Dy 1 bis 2% Ho und etwas Pr und Tb sowie eine Spur Nd enthaltende lederfarbene Oxyd (aus den löslicheren Fraktionen der Bromatreihe D, At.-Gew. 161.6 bis 161.9) in HCl bis zur neutralen Rk., konz., behandelt mit alkoh. *Natriumäthylsulfatlsg.*, filtriert von NaCl und fraktioniert wie vor. In Lsg. bleibt viel Na-Salz, das bei der schließlichen Reinigung schwierig zu entfernen ist, so daß das Verf. nicht annähernd so wie 3, a) befriedigt. Pr und Nd werden in den wl. Fraktionen zeitweise entfernt. Nach 20 Wiederholungen ist ein Oxyd vom l. Ende rahmfarben und hat das At.-Gew. 162.62 bis 162.41; Probe vom unl. Ende 163.01. ENGLE; ENGLE u. BALKE. Zwei vereinigte nach 65 Wiederholungen aus der Mitte erhaltene Fraktionen liefern nach wiederholten Fällungen mit NH_3 und Oxalsäure [s. unter 3, c)] hell rahmfarbenes Oxyd mit dem At.-Gew. ($Dy_2O_3 : DyCl_3$) 164.354 bzw. 164.357; eine andere nach 60 Wiederholungen solches vom At.-Gew. 164.116 mit 1.5% Ho; die drei löslichsten Fraktionen von 3, a) nach 40 Kristallisationen ein etwas Tb enthaltendes dunkleres mit dem At.-Gew. 164.104; eine Fraktion vom wl. Ende von 3, b) rahmfarbenes mit dem At.-Gew. 164.207. ENGLE u. BALKE (66).

3, c) Zur *Darst. von Dy_2O_3* verd. man die alkoh. Äthylsulfat-Lsg. mit W., setzt einige ccm verd. H_2SO_4 zu, kocht, filtriert, fällt das Oxalat, verglüht, löst in HNO_3 und fällt mehrmals abwechselnd mit NH_3 und Oxalsäure. Man leitet NH_3-Gas über die verd. Nitratlsg., rührt, bis die Fällung vollständig ist, wäscht die Hydroxyde unter Dekantieren, bis sie kolloid werden, löst in besonders gereinigter HNO_3, fügt in der Hitze die verd. Lsg. besonders gereinigter Oxalsäure zu, bis ein Nd. sich eben zu bilden beginnt, läßt erkalten, wäscht, trocknet und glüht mehrere Stdn. bei 800°, zuletzt 1 Std. bei 900°. KREMERS, HOPKINS u. ENGLE (603); HOPKINS u. KREMERS.

β) **Holmium.** — 1. Zur Anreicherung in Y-reichem Gut ist fraktionierte Fällung der Nitratlsg. mit *Natriumnitrit* vorteilhafter als fraktionierte Hydrolyse der Phthalate. Steigerung von 4.8 auf 12.5% möglich (Bromatfraktion aus Gadolinit vom At.-Gew. 97.7). Dy nicht zu entfernen. L. F. YNTEMA und B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1166).

2. Schm. man die *Nitrate* eines Gemenges von Ho, Y und Sm (ist letzteres nicht vorhanden, so muß es zugefügt werden), so schiebt sich Sm zwischen Ho und das schwerer zersetzliche Y, sodaß Ho sehr schnell angereichert wird. Wirksamer als das Bromatverf. Das Sm wird später von Ho durch das Na-Doppelsulfat entfernt. KREMERS u. BALKE (597). Dadurch ist Y bis 8% zu entfernen. L. F. YNTEMA (*J. Am. Chem. Soc.* **45**, (1923) 913). Vermeidet man vollkommene Zers. der Nitrate an den Gefäßrändern, indem man das bis zur beginnenden Zers. über der Flamme erhitzte Gut nach und nach in einen auf 250° bis 255° gehaltenen el. Ofen einträgt, so ergeben die 22. bis 24. Fraktion (durch Krist. der basischen Nitrate aus wenig W.) ein von Y und Dy freies Ho (At.-Gew. 163.48 bis 163.54). DRIGGS mit HOPKINS (365). Die Reinheit ist durch Best. der magn. Suszeptibilität, nicht durch das Absorptionsspektrum nachweisbar. DRIGGS mit HOPKINS (366).

3. Am besten krist. man die *Chloride* der an Ho angereicherten Y-Er-Fraktionen aus unverändert destillierender wss. HCl um [S. 520]. Eine völlige

Reinigung ist aber nicht zu erreichen. Bei großem Gehalt an Y versagt das Verf. Gute Ergebnisse liefert das fraktionierte Krist. der *Nitrate* aus HNO_3, D. 1.40; weniger gute die Fällung der HNO_3-Lsg. mit Oxalsäure oder das Umkrist. von Oxalat aus verd. HNO_3 oder HCl. — Bei allen Verff., die auf der verschiedenen Stärke der Oxyde beruhen, steht Ho zwischen Y und Er. Die so erhaltenen Ho-reichen und Er-armen Fraktionen sind frei von Yb. Beim $K_4Fe(CN)_6$-Verf. fällt Ho vor Y und Er. Durch fraktioniertes Krist. scheint sich Ho in den ersten Fraktionen anzureichern, dann das Er, während das Y meist bedeutend löslicher ist. Durch abwechselnde Anwendung der Verff. kann man das Ho bequem anreichern; doch geht viel Ho verloren, wenn man Er aus einem Ho-Y-Gemisch entfernen will. Das Verf. mit KCN ist sehr unbequem, obwohl wirksam. A. LANGLET (*Ark. Kem. Min.* 2, (1907) Nr. 32). Fraktioniert man das unreine Er_2O_3 auf Y, so treten in den dem Y nahe liegenden Fraktionen Absorptionsbänder im Orange und Gelb von der Wellenlänge 640 bis 642.5 und 536 auf, die dem Ho zugeschrieben werden. CLEVE.

4. Durch die *Bromate* läßt sich Ho vom Y nicht trennen. Wird Reihe C [S. 493] weiter fraktioniert, so läßt sich eine wl. Fraktion (At.-Gew. 161.59, Oxyd rahmfarben) mit viel Dy und Ho sowie wenig Tb, Pr und Nd erhalten. Eine andere, löslichere (At.-Gew. 128.28) enthält ungefähr 50% Ho und viel Y neben Spuren von Dy. ENGLE u. BALKE (58). Krist. man ein Bromatgemisch, das hauptsächlich Y und Ho, daneben Nd, Pr, Tb, Dy und Er in kleinen Mengen enthält, 65 mal um, wobei Nd und Pr häufig vom unl., Er und Y zeitweise vom l. Ende entfernt werden, so enthält die 49. bis 53. Fraktion ein an Ho angereichertes Gut mit Y und Spuren von Dy und Er. KREMERS u. BALKE (596). Beim Verarbeiten von Gadolinit und Fergusonit bleibt Er hartnäckig beim Ho, sodaß, ehe es vollständig entfernt ist, auch Nd in das etwa 20% Ho enthaltende Präparat gelangt. Um dies zu verhindern und die Anreicherung zu beschleunigen, trennt man jede Reihe in zwei Teile, einen Nd-haltigen und einen leichter l. Nd-freien und vereinigt die l. Fraktionen des ersten Teils, wenn Nd abgeschieden ist, mit dem zweiten, der nun am unl. Ende von Nd und Er freie Y-Ho-Fraktionen liefert. F. H. DRIGGS (*Thesis, Univ. Illinois* **1921**); mit B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 364).

5. Durch fraktioniertes Fällen mit *Ammoniumcarbonat* oder *Milchsäure* gelingt die Trennung des Ho vom Y nicht. KREMERS u. BALKE (597, 596).

6. Eine Scheidung des Ho ist aus dem in konz. wss. $(NH_4)_2C_2O_4$ unl. Teil der Oxyde des Euxenits durch m-*Nitrobenzolsulfonsäure* [S. 469] möglich. Man zers. Euxenit (29 kg; aus Arendal, Søtersdalen und Eitland) mit konz. H_2SO_4, verflüchtigt den Überschuß an H_2SO_4, pulvert die erkaltete Schmelze, trägt in kleinen Anteilen in k. W. ein, entfernt aus der Lsg. $(Nb,Ta)_2O_5$ durch Fällen mit NH_3, Filtrieren, Waschen, Lösen in konz. HNO_3, Kochen, Filtrieren und Waschen der Niob-Tantalsäure, fällt die Lsg. mit Oxalsäure, wäscht und glüht die Oxalate, führt die Oxyde (5.5 kg) in Oxalate über und behandelt diese wiederholt mit sd. konz. wss. $(NH_4)_2C_2O_4$, löst den unl. Rückstand (4773 g) in reiner m-Nitrobenzolsulfonsäure (Verwandlung der Rohsäure in das Ba-Salz, Umkrist. und Zers.), dampft die Lsg. zur Krist. ab, fraktioniert das Gut in 100 Reihen, nimmt von 25 Fraktionen die 5 am schwersten l. (einige Hundert g Oxyde), die an Ho und Tb-Metallen angereichert und von den Ceritmetallen sowie Sm und der Hauptmenge der Ytteritmetalle mit den höchsten At.-Geww. befreit sind, und die Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu und Sm enthalten, verwandelt in die *Nitrate*, trennt von Gadolinium und der Hauptmenge des Eu, Sm und Tb durch Krist. mit *Wismutnitrat*, fraktioniert weiter (250 Reihen), wobei Erbium fast völlig in die Mutterlaugen (40) übergeht, führt die Oxyde der Hauptfraktionen (14), die in überwiegender Menge Ho, Dy, Tb und Y, in untergeordneter Eu, Sm und Er enthalten, in die Oxalate über, löst in sd. wss. $(NH_4)_4C_2O_4$ und konz. in 100 Reihen den größten Teil

des Ho- und Er-Oxalats in den 3 am leichtesten l. Fraktionen (14.2 g), die noch viel Y enthalten (At.-Gew. 144), entfernt die letzten Spuren von Erbium, Dysprosium und Terbium durch Krist. als *Nitrat*, wodurch nach 410 Reihen 10 Hauptfraktionen mit 4.3 g Oxyd erhalten werden, und reichert schließlich das Ho durch Teilfällungen mit *Ammoniak* an, bis das At.-Gew. konstant wird. Dies wird nach 13 Fällungen in dem kleinsten Nd. erreicht. Das Absorptionsspektrum der Nitrate zeigt die praktische Abwesenheit von Er und eine sehr geringe Verunreinigung mit Dy. O. HOLMBERG (*Ark. Kem. Min.* **4**, (1911) Nr. 2; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 233).

7. Fraktionierte Hydrolyse der *Phthalate* reichert in Y-reichem Gut [s. unter 1.] den Gehalt an Ho von 12 auf 25.4 % an. YNTEMA u. HOPKINS (1164).

γ) **Erbium.** — 1. Für die Reinigung von Y liefert die besten Ergebnisse das fraktionierte Schm. der *Nitrate* [das aber viel Y in den besten Fraktionen läßt, C. C. KIESS, B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*J. Franklin Inst.* **192**, (1921) 802)]; gute auch das fraktionierte Fällen mit $NaNO_2$ oder $Co(CN)_3$, E. WICHERS, B. S. HOPKINS u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1616), oder auch mit Na_2HPO_4. [S. a. unter ζ).] Fraktioniertes Krist. arbeitet nicht schnell genug. Das der Bromate und Äthylsulfate entfernt Tb, Dy und Ho schnell im wl. Teil; Tu, Yb und Lu sammeln sich in der Mutterlauge. P. S. WILLAND u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1198). Das fraktionierte Fällen mit $NaNO_2$ ist nicht so wirksam wie die Zers. der Nitrate [auch nach WICHERS, HOPKINS u. BALKE (1617)]. In 2 Reihen läßt sich aus einem Gut vom At.-Gew. 108.5 eins vom At.-Gew. 142.9 erhalten. Ähnliches gilt von den Kobalticyaniden. 11 Fraktionen aus diesem Gemisch vom At.-Gew. 108.5 gaben als erstes Prod. eins mit dem At.-Gew. 123.0, als letztes mit 89.2. E. WICHERS bei B. S. HOPKINS u. H. C. KREMERS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 350).

2. Zur Darst. einheitlicher Neo-Er-Verbb. entfernt man durch konz. K_2SO_4-Lsg. Sm völlig, Holmium zum großen Teil, dampft die Nitratlsg. mit überschüssigem $NaNO_2$ ein und nimmt mit W. auf, wobei Erbium großenteils als Hydroxyd zurück bleibt, entfernt durch Krist. der *Formiate* die Reste von Terbium in den wl. Anteilen, durch fraktioniertes Fällen mit NH_3 das Thulium, durch Krist. der *Äthylsulfate* Dysprosium und den größten Teil des Holmiums. Die ll. Kristalle und die Mutterlauge des Er sind durch NH_3, Zers. des Nitrits und teilweises Lösen in $(NH_4)_2CO_3$ nicht weiter zerlegbar (At.-Gew. 167.28 bis 167.43). K. O. HOFMANN u. O. BURGER (*Ber.* **41**, (1908) 308).

3. Das Abtreiben der *Nitrate* zur Reinigung des Er vom Holmium erfordert viele Wiederholungen. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 113). Das Verf. führt bei einem Er-Yttrium-Gemisch, das durch die *Bromate* an Er (20 %) angereichert und einerseits von Ho, andererseits von Tu weitgehend befreit ist, durch 38 Schmelzreihen in der letzten zu Fraktionen mit den At.-Geww. 166.31, 166.17, 164.68, 163.75, 154.63 und 119.90. Die 4. und 5. Fraktion werden von dem allein noch anwesenden Y durch mehrfaches abwechselndes Fällen mit *Ammoniak* und mit *Oxalsäure* gereinigt. HOPKINS u. KREMERS.

4. Auf ein Ytterbium-Erbium-Gemisch, das von Y durch MgO [S. 516] geschieden ist, wird das *Oxydverf.* angewendet. Man löst die Hälfte des Oxyds in verd. HNO_3 zu einer schwach sauren Fl., verreibt nach dem Er-

kalten damit die andere Hälfte in Anteilen, sodaß ein dünnfl. Brei entsteht, löst diesen nach dem Erkalten in W., das das Yb-Salz nebst etwas Er aufnimmt und entfernt letzteres durch wiederholtes Fällen mit $(NH_4)_2C_2O_4$, Glühen [und Behandeln wie vor], löst den Er-Rückstand in HNO_3, dampft zur Trockne, fällt die Lsg. mit NaOH, löst in verd. H_2SO_4, engt auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein, vertreibt aus den roten Krusten der *Sulfate* die freie H_2SO_4 durch Erhitzen mit einem Teklubrenner auf einer 5 mm dicken Eisenplatte und über freier Flamme, setzt die Sulfat-Lsg. mit $BaCl_2$ um, fällt mit $(NH_4)_2C_2O_4$, trennt BaC_2O_4 durch Lösen in Essigsäure, verglüht und beginnt von vorn. L. ARNOLD (*Beiträge zur Kenntnis des Er, Dissert., Erlangen* **1905**, 51). [Spektralanalytische Unters. des so erhaltenen Er_2O_3 auf Reinheit von J. M. EDER u. E. VALENTA bei ARNOLD (*Dissert.*, 66).] — Er wird von Ho schnell durch das *Anilin*-Verf. [S. 521] gereinigt. KRÜSS. Durch dieses läßt sich Ho nicht entfernen. HOFMANN u. BURGER.

5. Die Entfernung der mit dem Er in die Mutterlaugen ziehenden letzten Beimengungen an Thulium und Ytterbium gelingt auch bei sehr reinem Er noch durch 10stündiges Erhitzen des *Sulfats* auf 845° und Lösen in W., wobei die schwächer basischen Teile zurückbleiben. Dampft man die Lsg. ein und erhitzt 30 Min. auf 950°, so lassen sich aus dem Er_2O_3 die Sulfate der stärker basischen Erden mit W. auswaschen. K. A. HOFMANN (*Ber.* **43**, (1910) 2633).

6. Die basischen *Chloride* [S. 521] lassen sich zur Aufarbeitung eines etwa 20 % Er enthaltenden Y-Guts benutzen. Das Verf. arbeitet aber langsam. Ein Gut vom At.-Gew. 104 lieferte Fraktionen mit 95.9 einer-, 110.6 andererseits. WICHERS bei HOPKINS u. KREMERS.

7. An Er reiche *Bromat*-Fraktion wird weiter über die basischen Chloride, Kobalticyanide und basischen Nitrite gereinigt. KIESS, HOPKINS u. KREMERS.

8. Die *Acetate* sind zur Entfernung von Didym und Samarium brauchbar. POSTIUS. [Näheres bei Verf. 17. im Abschnitt G., S. 420.]

9. Hervorragend eignet sich Krist. als *Ammoniumdoppeloxalat* [S. 526] zur Abtrennung des Holmiums, das sich mit Dy vor Er ausscheidet. Ähnlich wirkt fraktioniertes Krist. des *Acetylacetonats* [S. 525] aus Alkohol. K. A. HOFMANN; HOFMANN u. BURGER.

10. Zur Trennung von Wolfram fällt man (auch bei La) die Lsg. des Er_2O_3 in h. 5%ig. HCl durch NH_3. WUNDER u. SCHAPIRO.

δ) **Thulium.** — Ist durch das Bromat-Verf. [4. unter c^1, η^2), S. 523] zu erhalten. Die Pikrate reinigen nicht befriedigend. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1338, 1332).

ε) **Ytterbium.** — 1. Neo-Yb (mittleres At.-Gew. 173.54) wird durch fraktioniertes Krist. der *Nitrate* der Elemente der Yb-Gruppe gewonnen. Ihm entspricht in der Magnetismuskurve [S. 403] eine über 8 aufeinander folgende Fraktionen sich erstreckende horizontale Stufe. Die Spektren der Fraktionen zeigen verhältnismäßig wenig stark die Hauptlinien des Lu und kaum sichtbar die des Tu, nicht die des Ad. J. BLUMENFELD u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **159**, (1914) 323).

2. Nach Entfernung der Ceritmetalle durch K_2SO_4 gibt das Verf. von MARIGNAC [S. 518] verhältnismäßig schnell rohes Yb, wenn man die *Zers. der Nitrate* bei ziemlicher Leichtflüssigkeit der Schmelze abbricht, so lange noch erhebliche Mengen Y und Ho vorhanden sind, aber die Erhitzung immer

weiter treibt in dem Maße, wie sich Yb anreichert. Das Tu kann erst durch lange wiederholtes Fraktionieren beseitigt werden. Ist auch Sc nicht mehr in merklicher Menge vorhanden, so fällt man Pt durch H_2S und beseitigt die letzten Spuren fremder Erdmetalle durch einige Nitratzerss. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **36**, (1879) Nr. 3; **37**, (1880) Nr. 6, 6, 16); A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 131).

3. Durch das $(NH_4)_2C_2O_4$-Verf. [S. 526] werden Reinfraktionen des Yb und schließlich des Cp und Ad erhalten. [Näheres in VI, 2.] Zur Reinigung von SiO_2, Ca, Pt-Metallen usw. dient die geringe Löslichkeit des $R_2(SO_4)_3,8H_2O$ in k. verd. HNO_3-H_2SO_4. Man befeuchtet Ad_2O_3 mit W., rührt mit konz. HNO_3 an, löst in der Wärme, verd. mit W., filtriert k., rührt allmählich H_2SO_4 (6 ccm auf 7 g Ad_2O_3) ein, erhitzt auf dem Wssb. bis zum beginnenden Krist., entwässert das gewaschene Sulfat, löst in W. und engt langsam ein. C. AUER VON WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **122**, (1913) 955; *Monatsh.* **34**, (1913) 1713; *Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 58).

ζ) **Yttrium.** — 1. Y ist schwierig von den Terbin- und Erbinmetallen (besonders von Dy, Ho und Er) zu trennen, während die Scheidung der Yttervon der Ceritgruppe verhältnismäßig leicht durch Fällen mit Na_2SO_4, durch Krist. der Mg-Doppelnitrate oder durch eine Vereinigung beider Verff. gelingt. W. PRANDTL (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 277). [Bromat-, Jodat- und Chromat-Verf. kommen besonders in Betracht. Allein reichen sie im allgemeinen nicht hin. Meist noch Fraktionieren mit NH_3 oder besser mit $NaNO_2$. [Weiteres unten. Die einzelnen Verff. unter c [1]).] Krist. der Bromate, Fällung basischer Nitrate, die mit $NaNO_2$ und $K_3Fe(CN)_6$ genügen für sich oder kombiniert nicht (beim Ausgehen von Gadolinit). Endgültige Reinigung, namentlich Abtrennung der letzten Reste Ceritmetalle, durch Fällungen mit *Ammoniumkakodylat.* [S. Verf. 16. auf S. 544.] Keinen wesentlichen Erfolg haben: fraktionierte Fällungen mit Ammoniumdimethylphosphat sowie fraktioniertes Krist. der Acetate und p-Sulfobenzoate. H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 308). Neodym kann durch das K-Doppelsulfat nicht entfernt werden, weil dieses in Ggw. von Y nicht völlig unl. ist, wohl aber durch fraktioniertes Fällen des Sulfats mit *Oxalsäure*, weil die Löslichkeit von $Y_2(C_2O_4)_3$ zu der von $Nd_2(C_2O_4)_3$ wie 9.5 : 5.5 ist. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 976).

2. Für die Entfernung kleiner Mengen Erbium von Y ist im großen wahrscheinlich das fraktionierte Fällen mit $NaNO_2$ (aus sd. verd. HCl-Lsg. in 5 Fraktionen R von 115.9 auf 101.8, dann in der angesäuerten Fl. durch konz. Oxalsäure R = 89.9 [vgl. S. 512]) das beste Verf., weil es billig und leicht auszuführen ist. Sehr geeignet ist auch das Fraktionieren mit Na_2HPO_4 (10%ige Lsg. zu sd. verd. HNO_3-Lsg. getropft) und mit $K_3Co(CN)_6$ [s. dazu S. 533]. Zutropfen von 10%ig. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. zur sd. verd. Lsg. von R_2O_3 in Ameisensäure liefert in der 3. Fraktion R = 97.7 statt 102.0 in der ersten. Hat NaOH in Ggw. von übsch. Weinsäure einen Nd. mit R = 101.75 gegeben, so liefert das aus dem mit HCl angesäuerten Filtrat gefällte Oxalat R = 98.30. In Ggw. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ verläuft die Scheidung mehr oder weniger vollkommen durch fraktioniertes Fällen mit Na_2CO_3, $(NH_4)_2C_2O_4$, Ammoniumsuccinat, Na_2HPO_4. Fällen mit Wein- oder Malonsäure aus Acetonlsgg. führt nicht zum Ziel. Ebensowenig ist fraktioniertes Krist. von $(NH_4)R(SO_4)_2$, der Diphenylmonosulfonate und der Pikrate geeignet. P. S. WILLAND u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1198). Holmiumarmes Gut [vgl. S. 535] liefert durch Fällen mit $NaNO_2$ fast reines Y in der 9. Fraktion. YNTEMA u. HOPKINS (1166). Wenig Er und Ho enthaltendes Y kann allein durch $K_4Fe(CN)_6$ gereinigt werden [s. Verf. 17.]. In Ggw. von Cerit- und Terbinmetallen ist vorheriges Fraktionieren mit *Bromat*

nötig. Alle diese rohen Y-Oxyde erhält man aus den Rohstoffen durch fraktioniertes Fällen mit NH_3 in Ggw. von $(NH_4)NO_3$ und $Zn(NO_3)_2$. [S. Verf. 3.] PRANDTL (284, 281).

3. Man entfernt aus der möglichst neutralen HCl- oder HNO_3-Lsg. der Rohoxyde (aus Y-reichem Mineral oder aus den Endlaugen von der Darst. der Ceritverbb. durch fraktionierte Krist. der Mg-Doppelnitrate) die Ceritmetalle möglichst vollständig durch Na_2SO_4, verwandelt die Erden der Filtrate in Nitrate, mischt mit der äq. Menge $Zn(NO_3)_2$ und unterwirft in etwa 3 n.$(NH_4)NO_3$-Lsg. der fraktionierten *Fällung mit NH_3*. Sie entfernt in den am schwächsten basischen Anteilen Ytterbinmetalle, Zr, Th und Sc völlig, in den darauf folgenden Ndd. Er größtenteils und liefert 3 Y-Fraktionen, von denen die am stärksten basische Y neben kleinen Mengen Nd, Sm, Eu, die mittlere neben Gd, Tb, Dy, die am schwächsten basische neben Ho und Er enthält. Man verwandelt die Oxyde dieser 3 Fraktionen in *Bromate* und krist. getrennt fraktioniert. Dabei gehen aus der am stärksten basischen Fraktion die Ceritmetalle nebst kleinen Mengen Tb schnell in die schwerer l. Kopffraktionen. Etwa vorhandenes Ce wird als $Ce(BrO_3)_4$ gefällt und abfiltriert. Aus den Endlaugen erhält man fast reines farbloses Y_2O_3. Nur noch ganz kleine Spuren Ho im Absorptionsspektrum. At.-Gew. nach HÖNIGSCHMIDT u. MEUWSEN 89.09. Aus den ebenso behandelten Mittel- und End-Roh-Y-Fraktionen, die ein sehr wenig und etwas mehr Er und Ho enthaltendes Y_2O_3 liefern, stellt man zunächst durch fortgesetztes Fraktionieren der Bromate leichter l. Er-haltige und schwerer l. Ho-haltige Fraktionen dar. Man krist. die sinngemäß vereinigten ll. Y-Bromatfraktionen lange weiter, verwandelt in Nitrat und unterwirft der fraktionierten *Fällung mit NH_3* bei Ggw. von $Zn(NO_3)_2$ und viel $(NH_4)NO_3$, bis Er entfernt ist. In der sirupösen Lsg. ist bei 10 ccm Schichtdicke die stärkste Absorptionslinie des Er (523) kaum noch zu erkennen. A. GRIMM fand dieses nicht im Röntgenspektrum. At.-Gew. 88.95. Die letzten Spuren Er werden durch *Kaliumferrocyanid* entfernt, zweckmäßig [s. bei Verf. 17.] unter nachträglicher Zugabe von etwas stark verd. NH_3. Man setzt verd. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. in mehreren kleinen Anteilen unter lebhaftem Rühren bei gewöhnlicher Temp. zur mäßig verd. $Y(NO_3)_3$-Lsg., läßt unter zeitweiligem Rühren einige Tage stehen und stellt aus dem Filtrat Y_2O_3 dar. Das reinste bisher erhaltene. Die konz. Nitratlsg. gibt bei 20 cm Dicke keine Andeutung einer Absorptionslinie. PRANDTL (280).

4. Man schließt gepulverten G a d o l i n i t mit überschüssiger HCl, der gelegentlich etwas HNO_3 zugefügt wird, auf, filtriert von SiO_2, fällt die schwach saure h. Lsg. mit h. Oxalsäurelsg., rührt die trocknen Oxalate, zu denen käufliche des Xenotims gesetzt sind, mit konz. H_2SO_4 zur dicken Paste an, erhitzt bis zum Aufhören der Dämpfe, löst in Eiswasser, rührt mit festem Na_2SO_4, bis eine 75 mm-Schicht der Lsg. die Absorptionslinien des Nd nicht mehr zeigt, fällt die Y t t e r i t - Hydroxyde mit NH_3, wäscht frei von Na, löst in HCl, fällt h. mit Oxalsäure, führt in die Sulfate und diese in die *Bromate* [S. 492, JAMES] über, krist. einige hundert Male fraktioniert, fällt das an Y reichste Gut mit Oxalsäure, verglüht, mischt im Rundkolben mit der ber. Menge CrO_3, fügt etwas W. zu, verd. nach Aufhören der heftigen Rk. mit mehr W., versetzt [S. 531] unter Schütteln mit 10%ig. *K_2CrO_4*-Lsg. bis zur bleibenden Trübung, kocht auf dem Sandbade unter Rühren mit Wasserdampf, tropft K_2CrO_4 ein, bis die gewünschte Menge Nd. entstanden ist, kocht noch 1 bis 2 Stdn. unter Gleichhalten des Vol., läßt abkühlen, filtriert,

löst in HCl, red. das Chromat durch einige ccm A., fällt mit Oxalsäure, verwandelt das Gut vom At.-Gew. 90.3, dessen Absorptionsspektrum nur Ho und Er aufweist, in die Chloride, setzt zu ihrer stark verd. Lsg. *Ammoniak* (0.01 n.), das erst in mehreren Stunden trüben und in 24 Stunden einen schwachen Nd. geben soll, filtriert, bringt das Filtrat auf das ursprüngliche Vol., stellt 42 (bei Abwesenheit von Ho 37) Fraktionen (je 3.1 g) her, die von der 30. (25.) ab nur noch wenig Er enthalten (gleich bleibendes At.-Gew. 89.9 (88.7)), während der Ho-Gehalt nicht wesentlich vermindert ist, fraktioniert die reinsten Fraktionen weiter als basisches *Nitrit* [S. 512], das 4 Fraktionen mit abnehmender Rötlichfärbung (entsprechend dem fallenden Gehalt an Er) und 4 farblose liefert, wobei die 3. bis 6. das konstante At.-Gew. 88.8, die 7. und 8. R = 87.6 haben (Sc war durch K_2SO_4 nicht nachzuweisen, eine Änderung des At.-Gew. durch abwechselndes Fällen mit NH_3 und Oxalsäure sowie durch 2 Fällungen mit Ammoniumsebacat nicht zu erreichen), und entfernt aus den vereinigten 3. bis 6. Fraktionen (At.-Gew. 88.87) Er (und Ho) weiter als basisches Nitrit, wobei von 6 Fraktionen die 4 letzten weiß sind und das At.-Gew. 88.69 bis 88.42 haben. Das Y enthält höchstens 0.005 % Ho. Die besten Fraktionen der NH_3-Fällungen eines praktisch Ho-freien Guts geben mit $NaNO_2$ 5 rein weiße Fraktionen von gleichem At.-Gew. (88.58 bis 88.40). B. S. Hopkins u. H. C. Kremers (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 344). [Auch C. C. Kies, Hopkins u. Kremers (*J. Franklin Inst.* **192**, (1921) 802).]

5. Käufliches Y_2O_3 (At.-Gew. 108; verunreinigt durch fast alle andern Ytteritelemente und Spuren Nd) (210 g) raucht man mit H_2SO_4 ab, trägt in die verd. neutrale Sulfatlsg. unter ständigem Turbinieren allmählich die ber. Menge *$Ba(BrO_3)_2$* ein, verdampft das Filtrat zur Krist., stellt 37 Fraktionen mit 455 Kristt. her [vgl. c[1], η[2]), S. 523], fällt mit NH_3, dann mit Oxalsäure, verglüht, vereinigt die möglichst gleichartig zusammengesetzten Oxyde, führt je 40 g durch feines Verreiben mit 30 g CrO_3 und Erwärmen mit 1 l W. auf dem Wssb. in die *Dichromate* über, fällt die in steter Bewegung und wallendem Sd. erhaltene Fl. mit 10- und 5%ig. K_2CrO_4-Lsg. [vgl. c[1], λ), S. 530], wobei die Restlaugen von der 1. bis 5. Fraktion ein Oxyd mit dem At.-Gew. 91.9 liefern, löst die Chromate in HNO_3 unter Zusatz von wenig W., verd. stark, fällt mit NH_3, löst in HNO_3, fällt sd. mit h. überschüssiger Oxalsäurelsg., verglüht, vereinigt die reinsten Oxyde (34.78 g) zu einem Gut mit dem mittleren At.-Gew. 92.3, führt in Nitrat über, fällt dessen neutrale Lsg. (1 g Y_2O_3 in 50 ccm) mit *Natriumglykolat* [S. 421] fraktioniert und die dritte Fraktion (R = 90.8) noch dreimal, wodurch man 30 % ihres Oxyds in der mittleren Fraktion als reinstes Y vom At.-Gew. 90.25 erhält. W. Niessen (*Beitrag zur Kenntnis des Y, Dissert., Zürich* **1913**, 33).

6. Das *Nitrit*-Verf. [S. 512; s. a. unter 2.] ist zur Darst. von reinem Y [auch C. James u. A. J. Grant (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 47)] und zur schnellen und bequemen Entfernung von Er und Ho in größeren und kleineren Mengen geeignet. Die letzteren Spuren Er und Ho werden weder durch das Chromat- [S. 531] noch durch das NH_3-Verf. [S. 514] beseitigt. B. Sm. Hopkins u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 2338).

7. Ist durch Krist. der *normalen Nitrate* fast das gesamte Y mit dem Er in den löslicheren Fraktionen angereichert, so liefert das *basische Verf.* leicht eine sehr reine Y-Verb. L. Haitinger (*Ann.* **351**, (1907) 450).

8. Zur Entfernung der letzten Reste Er aus Y läßt man zu der stark verd. (50 g R_2O_3 in 5 l) Chlorid-Lsg. (aus käuflicher Yttria, Xenotim oder Sipylit durch Fraktionieren mit NH_3 [S. 409] und Chromsäure [Verf. 31., S. 425] erhalten) langsam stark verd. *Ammoniak* (30 ccm 10%ig. auf 1½ l W.) 1½ bis 2 Stdn. tropfen, erwärmt, bis das Hydroxyd sich zusammenballt (bei zu langem Erwärmen erhält man wieder eine trübe und nun nicht mehr zu klärende Fl.), dekantiert, läßt wieder NH_3 zutropfen und fährt so fort, bis der Nd. in 20%ig. Lsg. und 5 cm dicker Schicht kein Er-Spektrum mehr zeigt. Nach 5 Fraktionen wird so reines Y erhalten, in dem höchstens noch 0.0001 T. Nd und 0.001 T. Er vorhanden sind. K. Th. Postius (*Unterss. in der Yttergruppe, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1902**, 19). [Über die Verarbeitung von Er-reichem Gut s. Postius (*Dissert.*, 14).] [S. a. Verf. 15., S. 544.] — NH_3 [Verf. 2.] fraktioniert langsam, trennt aber vom Y die weniger basischen Elemente, wenn sie in beträchtlicher Menge zugegen sind. Man verglüht 386 g Oxalat (At.-Gew. 90.31), löst in HCl, bringt zur Trockne, nimmt mit 5 l W. auf, versetzt mit 2 l 0.0125 n. NH_3, wodurch [s. a. S. 541] keine Trübung, sondern erst beim Stehen ein schwacher Nd. entstehen darf, filtriert nach 24 Stdn., dampft auf das ursprüngliche Vol. ein und fraktioniert weiter, wobei nach einiger Zeit 3 l 0.01 n. NH_3 verwendet werden. Hopkins u. Balke (2339). — Krist. der *basischen Nitrate* [Verf. 3. unter c^1, γ^3), S. 515] liefert das Y rein. Holden u. James; James u. Grant.

9. Durch fraktioniertes Krist. der *Thalliumdoppelsulfate*, von denen das des Y am wenigsten l. ist. Man löst fein gepulverten Gadolinit in Königswasser, entfernt SiO_2 (mehrere Stunden bei 120°), löst in sd. HCl, verd. mit W., filtriert, fällt die Oxalate, verwandelt in Sulfate, krist. mehrmals mit K_2SO_4, wiederholt Oxalat-Fällung und -Umwandlung, fügt zu der w. konz. Lsg. konz. Tl_2SO_4-Lsg. und krist. fraktioniert unter gelegentlichem Zusatz von Tl_2SO_4. Nach 40 Kristt. ist Y = 88.7 und zeigt spektroskopisch ganz geringe Verunreinigungen. L. Rolla, V. Cuttica u. L. Fernandes (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 617).

10. Die *Chloride* aus einem 28% Er_2O_3 enthaltenden Gemenge geben [Verf. 5. unter c^1, ζ^2), S. 522] nach Anwendung des *Oxydverf.* und des Fraktionierens mit NH_3 94%ig. Y_2O_3. Drossbach. — Fast reines Y [?] durch das trocken erhaltene basische Chlorid [c^1, ζ^3), S. 522]. Gibbs.

11. Das *Bromat*-Verf. [s. a. unter 2. und 4.] gibt (aus Reihe A [S. 493]) nach langer Zeit (2½ Jahre, mehrere Tausend Kristt.) sehr reines Y (At.-Gew. durch $KMnO_4$ 88.94), E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 57); liefert ausgezeichnete Ergebnisse, wenn das Ausgangsgemisch frei von Erbinerden ist. U. Müller (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 25); R. J. Meyer u. U. Müller (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 13). [S. 494.] — Aus den mittleren Bromatfraktionen [S. 493] erhält man ziemlich reines Y, wenn man die über die Hydroxyde dargestellte *Nitrat*-Lsg. verdampft, bis zur teilweisen Zers. schm., in W. aufnimmt, krist., nach 40 Reihen die h. Nitratlsg. mit Oxalsäure fällt, filtriert, wäscht, trocknet und glüht. C. James und L. A. Pratt (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 874).

12. Das *Jodat*-Verf. eignet sich zur Entfernung der letzten Mengen von *Terbinen* aus Y vom At.-Gew. 89.1, das durch die *Phthalate* [S. 501] dargestellt ist. Man neutral. die Lsg. von 10 g Oxyd in verd. HNO_3, die bei 20% R_2O_3 keine Spur eines Absorptionsspektrums zeigt, fast völlig mit NH_3, verd. auf 400 ccm, erwärmt auf 60°, setzt unter starkem Rühren etwa 70 ccm einer Lsg. von 35.5 g KJO_3 in 250 ccm W. zu, bis eine Trübung erscheint, rührt weiter, bis der kristsch. Nd. sich abgesetzt hat, läßt einige Zeit stehen, saugt

ab, erwärmt wieder auf 60°, setzt von neuem KJO_3 zu und stellt so 4 gleichmäßige Jodatfraktionen und eine Endlauge dar. Die Jodate red. man durch HCl und SO_2, fällt die sd. Lsg. mit NH_3, wäscht jodfrei (sonst entsteht Jodoxalat und beim Verglühen Oxyjodid) und führt in Oxalat über. Die Lauge wird mit NH_3 gefällt, der Nd. abfiltriert, red. und wie angegeben weiter behandelt. Man kann 25% vom Ausgangsgut in der Endlauge gel. erhalten. Der letzte Anteil hat stets ein konstantes At.-Gew. J. WUORINEN (*Über die Reindarst. u. das At.-Gew. des Y, Dissert., Berlin* **1913**, 28); R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 22). Zerlegt man 33 g Oxyde, deren At.-Gew. etwas unter 98 [wohl 89] liegt, in 7 Fraktionen und eine Lauge, stellt aus dieser das Oxyd dar (16.7 g) und zerlegt es in 4 Fraktionen und eine Lauge, so erhält man aus letzterer 7.8 g schneeweißes Oxyd mit dem At.-Gew. 88.46, das sich bei weiterem Fraktionieren nicht ändert, sich aber unter Berücksichtigung der dem Sulfat anhaftenden Säure auf 88.6 erhöht. WUORINEN (31); MEYER u. WUORINEN (23). Spektroskopisch sind von G. EBERHARD in dem Y_2O_3 nur Spuren von Yb-Metallen und Er nachgewiesen worden. WUORINEN (38); MEYER u. WUORINEN (30). Das Phosphoreszenzspektrum ergibt (Unterss. mit E. GOLDSTEIN) besonders die gelbe Doppellinie 573 (rechts und links feine Begleiter), die nach URBAIN dem Dy angehört, im Rot 5 Linien 685, 660, 625 (schwach), 605 und 592 (beide sehr schwach), die verstärkt in unreineren Prodd. auftreten und wohl dem Er zukommen; im Orange 590 und 584; im Grün die feinen Linien 567, 564 und 557, 538 und die feinen Streifen 527, 522 und 503; im Blau als stärkste Linien 495, 487, 480 und 476, sowie als sehr feine Streifen 457—453. WUORINEN (40); MEYER u. WUORINEN (31).

13. Entfernung von etwas Er durch Kochen der Formiate mit *unterphosphoriger Säure* und Fällen des Chlorids mit Oxalsäure [J, c¹, ι¹), S. 524]. HOLDEN u. JAMES.

14. Das durch Lösen von Y_2O_3 in *Propionsäure* dargestellte $Y(C_2H_5CO_2)_3$ ist ll. in h. A. und deshalb zur Reinigung geeignet. S. TANATAR u. I. WOLJANSKI (*J. russ. phys. Ges.* **42**, (1910) 586). — Reines Y ist durch das *Stearat* [Verf. 4. unter c¹, ϰ²), S. 525] zu erhalten. STODDART u. HILL. — Zur letzten Reinigung fällt man fast reines $Y(NO_3)_3$ fraktioniert mit *Oxalsäure*. P. T. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 120). [Besser wohl abwechselnd mit NH_3 und Oxalsäure. PETERS.] Man unterwirft vorgereinigtes Y 32 Fällungsreihen mit NH_3, die letzte davon 26 als Oxalat. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **103**, (1886) 627). Aus den Samarskit-Oxyden scheint nach Abtrennung der Ceriterden als Na-Doppelsulfate das Y durch eine Fällung mit Oxalsäure aus der Chloridlsg. ziemlich rein zu erhalten zu sein. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 559). — Fraktioniertes Krist. der *Oxalate* aus *HCl* [Verf. 6. unter c¹, ϰ³), S. 527] ist zur Darst. großer Mengen reiner Y-Verbb. sehr geeignet. HERMANN; A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* [3] **5**, (1888) 414). — Verwendung der *Glykolate* s. unter 5. [S. 541].

15. Geeignet ist das *Chromat* [c¹, λ), S. 530]. MOISSAN u. ETARD; DENNIS u. DALES. — Das Dichromat-Verf. von MUTHMANN u. BÖHM [S. 425; s. a. unter 2., S. 530, 531] liefert verhältnismäßig einfach reines Y, C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 184), aber mit sehr schlechten Ausbeuten, so daß die fraktionierte Fällung mit HJO_3 vorzuziehen ist. WUORINEN (9); R. J. MEYER u. WUORINEN (10). — Das Dichromat-Verf. gibt bei Y-reichem Gut (das als Lauge bei dem Fraktionieren mit NH_3 [S. 409] erhalten ist) durch 15 Fraktionierungen mit K_2CrO_4 und 10 der vereinigten 10 letzten Anteile [S. 425] noch Er im rein weißen Oxyd. Diese Reste werden durch NH_3 [S. 409, 542] entfernt. POSTIUS (19). [Über die Verarbeitung von Er-reichem Gut s. POSTIUS (12).] Man rührt das an Y nach POSTIUS [S. 409] angereicherte gelbe Oxyd, das aus Xenotim und Sipylit stammt, mit der doppelten Menge von reinem CrO_3 trocken an, trägt löffelweise in W. ein, verd. stark, fraktioniert siebenmal mit 2.5%ig. K_2CrO_4-Lsg., red. die Chromate des letzten Filtrats,

fällt mit h. Oxalsäure, verglüht, löst 30 g Oxyd in möglichst wenig HCl, verd. mit W. auf 3 l, tropft unter starkem Rühren die Lsg. von 20 ccm 10 %ig. NH_3 in 2 l ein, erwärmt, läßt sich absetzen, fällt aus der Chloridlsg. der 2. und 3. Fraktion Pt durch H_2S, kocht das Filtrat, wobei sich noch etwas Pt ausscheidet, und fällt je zweimal mit NH_3 und Oxalsäure. Das blaßgelbe Y_2O_3 hat das At.-Gew. 88.6. B. MÜLLER (*Unterss. über die quant. Best. einiger seltener Erden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**, 29). — Unreines Y_2O_3, das aus Xenotim oder Gadolinit durch das Dichromat-Verf. [S. 426, 531] nach anderer Vorbehandlung erhalten ist, löst man in HCl, fällt mit Oxalsäure, wäscht sämtliches Cr fort, verglüht, löst in HCl, versetzt, wenn H_2S in einer Probe keinen Nd. gibt, mit gesättigter K_2SO_4-Lsg. und festem K_2SO_4, läßt eine Woche stehen, filtriert, bis die Lsg. völlig klar ist, setzt überschüssiges NH_3 zu, digeriert unter zeitweisem weiteren Zusatz (damit sich das $Y(OH)_3$ nicht löst) 1 Stde. auf dem Wssb., wäscht, bis nur noch Spuren von Alkali- oder Erdalkaliverbb. vorhanden sind, löst in HCl, fällt als Oxalat, wäscht, trocknet, verglüht, löst wieder und fällt und verglüht bei möglichst niedriger Temp. J. E. EGAN u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 370).

16. Durch Fällen als *Kakodylat* aus der Acetatlsg. ist Y schnell von kleinen Mengen Pr, die das Oxyd chamois färben, und auch von anderen Ceritmetallen zu befreien. Man löst das Oxyd, das aus Gadolinit durch langes fraktioniertes Krist. der Bromate sowie nachfolgende Fällung als basisches Nitrat durch NaOH und $NaNO_2$ erhalten worden ist, in Essigsäure, entfernt deren Überschuß durch fast vollständiges Eindampfen zur Trockne, nimmt mit W. auf, verd., kocht einige Minuten unter Rühren mit einem kleinen Überschuß von Ammoniumkakodylat, filtriert, wäscht den voluminösen kristsch. Nd., schwemmt ihn im ersten Becherglas in W. auf, löst in einem kleinen Überschuß Essigsäure, erhitzt mit Kakodylsäure zum Kochen, fügt so lange unter gutem Rühren verd. NH_3 zu, bis die Fl. danach riecht, filtriert, wiederholt das Verf., bis das Filtrat, das zuerst ein dunkel schokoladenfarbenes Oxyd lieferte, kein gefärbtes mehr, sondern ein weißes gibt, und dann noch einmal. Im ganzen 3 bis 6 Fällungen. H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 312).

17. Durch *Kaliumferrocyanid* [S. 532] gelangt man schnell (beim Ausgehen von Gadolinitoxyden mit dem At.-Gew. 101 durch 3 Fällungen mit $K_4Fe(CN)_6$ und eine mit Na_2SO_4) zu annähernd reinem Y_2O_3 (At.-Gew. 89.73), allerdings mit nicht befriedigender Ausbeute. Die feinpulverigen Ndd. lassen sich nicht filtrieren. Man muß die Fl. einen Tag lang zur vollkommenen Klärung stehen lassen und dann dekantieren. Es bleibt zweifelhaft, ob man ein von Er und Tb völlig freies Y_2O_3 erhalten kann. WOURINEN (14); R. J. MEYER u. WOURINEN (14). Geeignet zur Entfernung von Erbium und Holmium aus Y. Der Nachteil, daß der Nd. zuerst durchs Filter läuft und es dann vollständig verstopft, läßt sich dadurch beheben, daß man nach der Fällung, falls nicht Zn-Salz anwesend ist, noch etwas ganz verd. NH_3 zugibt. Der dadurch entstehende basische Nd. reißt das fein verteilte Ferrocyanid mit sich, sodaß sich der Nd. ziemlich schnell abnutschen läßt. Ebenso wirkt $Zn_2Fe(CN)_6$. Man trocknet das unvollständig gewaschene (also noch nitrathaltige) abgesaugte $Y_4[Fe(CN)_6]_3$ bei niedriger Temp. auf einem Gasofen, verglüht (Zischen und Funkensprühen) durch stärkeres Erhitzen oder mit einer Flamme, zieht R_2O_3 oder $R_2(CO_3)_3$ und Fe_2O_3 mit verd. HNO_3 aus und fällt mit Oxalsäure. Die Zers. ist schneller und vollständiger als durch

NaOH oder Na_2CO_3. PRANDTL (283). — Die *Ferricyanide* [S. 533] sind geeignet. GRANT u. JAMES. Doch ist die Umwandlung in Nitrate mühsam und die Trennung nicht besser als die durch das Nitritverf. FOGG u. JAMES (311). — Schnell führen die *Kobalticyanide* [S. 533] zum Ziel. BONARDI u. JAMES; JAMES u. WILLAND.

η) **Decipium.** — [Gemenge von Gd und Y.] — Man entfernt aus den Bestandteilen des Samarskits und Sipylits durch wiederholte Fällungen mit K_2SO_4 das Tb, das hartnäckig anhaftet, möglichst vollständig, löst das Gemisch mit Di_2O_3 in genügend verd. H_2SO_4 und setzt nach und nach unter Umschütteln 50 bis 60 % A. zu, der reine Nädelchen von größtenteils $Dp_2(SO_4)_3$ ausscheidet. Durch zu viel A. werden wachsende Mengen $Di_2(SO_4)_3$ mitgerissen. Auch freiwilliges Verdunsten der Sulfate und Nitrate führt zur teilweisen Trennung. Nachdem in allen Fällen das Krist. zwei- bis dreimal wiederholt worden ist, werden die Nitrate fraktioniert geschm. oder durch NH_3 gefällt. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [3] **3**, (1880) 250).

ϑ) **Scandium.** — [An dieser Stelle werden nur die Verff. zur Trennung von anderen seltenen Erdmetallen behandelt. Scheidung vom Th und Aufarbeitung der Rohstoffe s. in VI, **2**.]

1. Die Trennung von Ytterbium [und andern Erdmetallen] beruht auf der weit leichteren Zers. des $Sc(NO_3)_3$ beim Schm. und auf der Unlöslichkeit des durch gesättigte K_2SO_4-Lsg. aus $Sc_2(SO_4)_3$-Lsg. fallenden Doppelsalzes. L. F. NILSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 6, 15; *Ber.* **13**, (1880) 1439). Man schm. das Nitrat, das aus Wiikit durch Aufschließen mit schm. $KHSO_4$ und durch zweimaliges Fällen mit NH_3, Überführen in Oxalat, Verglühen und Lösen in HNO_3 erhalten ist, unter Rühren mit KNO_3, kocht mit W. aus, bringt so durch Wiederholungen Y und die Ceritmetalle in die Laugen und entfernt aus den unl. Endfraktionen mit Sc zurück bleibendes Yb. Dieses und Y haften dem Sc hartnäckig an. W. CROOKES (*Chem. N.* **98**, (1908) 275; *Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 349).

2. *Natriumthiosulfat* fällt aus sd. neutraler Lsg. Sc (auch Th), dagegen Yb und die andern seltenen Erdmetalle nicht. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 148 [I]). Man befreit die Lsg. des Oxyds in HCl, die aus Wolframit-Oxyden durch Fällen mit Oxalsäure, Na_2SiFl_6 und NH_3 erhalten und von Pb durch Fällen der sehr schwachen w. Lsg. mit H_2S in einer Druckflasche befreit ist, durch Eindampfen auf dem Wssb. möglichst von überschüssiger Säure, gibt in die verd. k. Lsg. tropfenweise Na_2CO_3, bis eben eine Trübung entsteht, nimmt diese mit einem Tropfen Säure fort, gibt die sechsfache (auf das Oxyd bezogen) Menge $Na_2S_2O_3$ in k. Lsg. zu, kocht kurze Zeit, saugt das gelbliche voluminöse basische $Sc_2(S_2O_3)_3$ (mit Th) ab, kocht mit HCl, dampft auf dem Wssb. scharf ein und fällt, ohne mit Na_2CO_3 zu neutral., mit $Na_2S_2O_3$. Man erleidet einen kleinen Verlust an Sc, entfernt aber sicher die andern Ytterit- und Erbinelemente. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 263).

3. *Flußsäure* fällt aus saurer Chloridlsg. $ScFl_3$, während bei richtigem Säuregehalt der Lsgg. und richtiger Menge die Cerit- und anderen Ytteritelemente zum größten Teil in Lsg. bleiben. MEYER (I, 143, 147).

4. Zur letzten Reinigung des Sc dient das in W. sll. $(NH_4)_3ScFl_6$, R. J. MEYER u. B. SCHWEIG (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 308), das sich bei anderen seltenen Erdmetallen nicht bildet, und aus dessen Lsg. NH_3 selbst beim Kochen kein Hydroxyd fällt. A. WASSJUCHNOW (*Beiträge z. Kenntnis der Komplexbild. u. Löslichk. von Verbb. selt. Erden, Dissert., Berlin* **1912**, 28). Man fällt $ScCl_3$-Lsg. mit NH_3, wäscht mit h. W., verrührt in einer Pt-Schale von 300 ccm mit W. zu Brei, erwärmt auf dem sd. Wssb., tropft 25%ige

NH_4Fl-Lsg. zu. bis nur noch eine Trübung bleibt, unter Vermeidung eines wesentlichen Überschusses, erwärmt mit überschüssigem NH_3, bis sich die verunreinigenden Hydroxyde flockig abgesetzt haben, filtriert durch einen platinierten oder paraffinierten Trichter (oder einen aus Ni oder Zelluloid), dampft das farblose Filtrat auf dem Wssb. ein, bis Kristalle von $(NH_4)_3ScFl_6$ an der Oberfläche erscheinen, friert die Lsg. durch Eiskühlung aus oder läßt sie über Nacht im Eisschrank und krist. in Anteilen von je 20 g in Pt-Schalen um. Dazu trägt man unter Erwärmen in 10 g NH_4Fl in 250 ccm W. allmählich ein, macht die Lsg. schwach amkal., erwärmt kurze Zeit auf dem Wssb., filtriert h., läßt (gegebenenfalls nach Eindampfen) erkalten, vervollständigt das Krist. durch Ausfrieren (Ausbeute 90 %) und verfährt so zwei- bis dreimal, wobei ein kleiner sich zuerst ausscheidender Teil abfiltriert wird. Das Bogenspektrum [über seine Aufnahme siehe *a. a. O.*, 305] ist dann frei von fremden Linien. Th und Yttererden gehen in die unl. oder wl. ersten Anteile über. Die letzten Laugen sind nur an Ca, Al, Mn, Fe angereichert. MEYER u. SCHWEIG.

5. *Ammoniumfumarat* ist vielleicht zur Trennung des Sc vom Ytterbium brauchbar, weil die Mutterlauge von einem Sc-Fumarat, das selbst nur kleinste Spuren Yb enthielt, die Yb-Linien stark zeigte. Ähnliches gilt von den NH_4-Salzen der Citronen-, Phthal., Tetrachlorphthal., α β-Dibrompropion-, o-Chlorbenzoë-, m-Nitrobenzoësäure. [Näheres im Abschnitt M^2, d).] W. CROOKES (*Trans. Roy. Soc.* [A] **210**, (1911) 375, 380, 382, 383, 378, 381).

K. *Die seltenen Erdmetalle und ihre Legierungen im allgemeinen.*

In diesem Abschnitt werden ausschließlich Angaben gebracht, die in gleicher Weise für verschiedene Elemente oder ihre Gemische gelten, sowie solche, die vergleichsweisen Wert haben. Die übrigen sind, auch wo nicht besonders verwiesen ist, in VI, **2** zu finden.

a) Darstellung der Metalle und Mischmetalle.

a¹) Durch Schmelzflußelektrolyse.

α) Chloridelektrolyse ohne Zusatz anderer Chloride. — 1. Die Elektrolyse der geschm. wasserfreien reinen Chloride dient praktisch allein zur Darst. — Über die Entwässerung der Chloride s. bei diesen. Statt der Entwässerung im HCl-Strom genügt einfaches Schm. des wasserhaltigen Chlorids, weil dabei entstehendes Oxyd bei der Elektrolyse wieder in Chlorid übergeführt wird. KAY THOMPSON. Etwas CeOCl löst sich in der Schmelze auf, und die klare Fl. wird glatt zers. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (244). — Oxychlorid soll möglichst nicht vorhanden sein. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT A.-G. (AUERGES.) (*D. R.-P.* 268827, 24. 11. 1912). Die Badspannungen liegen bei La, Ce, Pr, Nd dicht beieinander (2.2 bis 2.4 Volt). Abscheidung des Ce von den anderen Metallen, die R. ESCALES (*D. R.-P.* 145280) vorschlägt, ist unmöglich. W. MUTHMANN (*Ann.* **391**, (1904) 61). — Bei der Elektrolyse des $CeCl_3$ ergeben sich besonders folgende Schwierigkeiten [die auch bei den andern Chloriden eintreten]: a) Das Salz gibt keine klare Schmelze. Dies tritt ein, wenn es vorher nicht vollständig entwässert ist oder beim Schm. die Luft nicht möglichst abgehalten wird. Das unter diesen Umständen entstehende Oxyd oder Oxychlorid macht das Bad trübe und undurchsichtig. b) Der Elektrolyt erstarrt, „friert ein". Die Ursache davon ist eine zu niedrige Badtemp. oder die B. einer hoch schm. Verb., wie des Oxyds oder Carbids (von der C-Anode her). c) Der innere Widerstand des Bades ändert sich. Damit wächst die Badspannung und nimmt die Stromstärke ab. Sie dürfen sich aber nur in engen Grenzen ändern,

wenn die Elektrolyse Erfolg haben soll. Nur dann kann die el. Heizwirkung auf der angemessenen Höhe erhalten werden. d) Die Anode arbeitet unregelmäßig inbezug auf (α) Cl-Entwicklung oder (β) Erhitzung. α) Die Abscheidung von Cl an der Anode kann trotz annähernd richtiger Werte für Badspannung und Stromstärke klein werden, wenn die Badtemp. zu niedrig oder zu hoch ist. Im ersteren Fall, in dem das Chlorid nur halb geschm. ist, leitet es den Strom, ohne daß es wesentlich zers. wird; im letzteren entsteht an der Kathode ein Subchlorid, das nach der Anode diffundiert und dort zum Übergang in das Chlorid Cl verbraucht. β) Ist das Gefäß Kathode, so liefert den größten Teil der Hitze, die zum Flüssighalten des Bades notwendig ist, die Anode, an der eine hohe Stromdichte herrscht. Die Wärmemenge ist größer, wenn die Anode aus Kohle, als wenn sie aus Graphit besteht. Wird ihr Dm. zu groß, so wird die Stromstärke, die das Bad geschm. erhalten muß, ungebührlich groß. Außerdem kommt die Anode dann den Gefäßwänden zu nahe, so daß der größte Teil des Stromes an dieser Stelle übergeht, während die Stelle des kleinsten Widerstandes diejenige zwischen Anode und Gefäßboden sein muß. Denn nur in diesem Fall ist guter Umlauf des Elektrolyten und Abscheidung des Metalls in Form einer zusammenhängenden Kugel gewährleistet. Wird dagegen das Metall am oberen Abschnitt der Gefäßwandungen abgeschieden, so wird ein Teil leicht durch die Luft oxd. und macht dann das Bad zähfl. e) Man erhält das Metall in ungeschm. Teilchen im Elektrolyten zerstreut oder darin gel.; oder es reagiert mit dem Anolyten oder mit dem Gefäßstoff (B. einer Cu-Legierung oder eines Carbids). f) Dazu können die Mißstände, die bei jeder Schmelzflußelektrolyse möglich sind, treten. A. Hirsch (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 75; *Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 542). Die Elektrolyse der Ceritchloride wird durch den Anodeneffekt selten beeinträchtigt, leicht durch ein Pastigwerden des Bades infolge der B. einer schwarzen M., die nach dem Erkalten wie Carbid riecht und mit W. reagiert, aber kein Carbid ist, sondern wahrscheinlich ein inniges Gemenge von Chlorid mit fein verteiltem Metall. Bei zu starker Erhitzung des Bades (zu hohe Stromstärke oder zu große Annäherung der Elektroden) entsteht nur die schwarze M. Sie umgibt das Ce auch bei richtig verlaufender Elektrolyse. Man kann sie in HCl lösen und nach dem Eindampfen zur Trockne bei einem neuen Arbeitsgange zusetzen. Anoden aus Fe_3O_4 werden angegriffen. M. de Kay Thompson (*Met. Chem. Engng.* **17**, (1917) 213). Die Ceritmetalle werden in der Schmelze immer zerstäubt (verblasen). Dadurch tritt Konvektionselektrolyse und demnach geringe Stromausbeute (35.7 % bei Darst. von Ceritmischmetall in Ggw. von $BaCl_2$ im Wechselstromofen) ein. Die geringste Menge Sulfat stört die Elektrolyse der Chloride aufs empfindlichste. W. Muthmann, H. Hofer u. L. Weiss (*Ann.* **320**, (1902) 260).

2. Man schm. die Chloride von *Ce, La, Pr, Nd oder ihr Gemisch* durch el. Widerstandserhitzung in einem Cu-Gefäß ein und elektrol. zwischen oberer Anode und unterer Kathode aus C unter Aufrechterhaltung genügend hoher Temp. an der Kathode. W. Muthmann u. L. Weiss (*Ann.* **331**, (1904) 19). Der Cu-Blech-Ofen (Wechselstromofen) [in ihm wurde zuerst unter Zusatz von $BaCl_2$ elektrol.) wird mit W. gekühlt und hat einen eiförmigen Schmelzraum von 7 × 11 cm Weite und 7 cm Höhe. Die zusätzliche Erhitzung in der Nähe der Kathode (3 cm Dm.) erfolgt durch zwei mit Wechselstrom gespeiste, parallel geschaltete C-Widerstandsstäbchen. Muthmann, Hofer u. Weiss (256). Die Ausbeute läßt sich von 270 g Metall durch 100 Amp. in 6 Stdn. auf 675 bis 750 g durch 120 Amp. in 6 Stdn. steigern, wenn das Zerstäuben von Metall möglichst verhindert und zerstäubtes wieder zusammengeschm. wird. Dazu wird die Anode, die 1 cm in die Schmelze taucht, möglichst dick genommen (bei den obigen Abmessungen des App. 5 cm), möglichst tief hinunter geschraubt, sobald durch Anreicherung von zu viel zerstäubtem Metall in der Schmelze ihre Temp. sinkt, nach einigen Sekunden, nachdem sich ein Teil des verblasenen Metalls unter außerordentlich

heftiger Entw. von Cl wieder in Chlorid verwandelt hat, so weit in die Höhe gehoben, daß sie eben noch den Elektrolyten berührt, bis das Metall in ihm unter sehr starker Erhitzung der Schmelze zusammengeschm. ist und sich mit dem Bodenkönig vereinigt hat, und dann wieder 1 cm eingesenkt. So gelingt die Darst. größerer Mengen *Ce* und *Mischmetall* leicht. Zur Darst. der schwieriger schm. Metalle La, Pr und Nd muß nahe der Kathode noch höher erhitzt werden, am besten in einem kleineren Ofen mit halber Kühlung. MUTHMANN u. WEISS (20). In diesem wird der trichterförmige (nur etwa 40 ccm fassende) Schmelzraum, der im oberen Teil durch W. gekühlt wird, während der Elektrolyse durch die sehr dünne C-Kathode erhitzt. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (235). Nachteile dieses Ofens erörtert HIRSCH (73). [S. unter Ce in VI, 2.] Besser ist es, in einen 8 mm dicken Eisenstab, durch dessen ganze Länge eine an einem Ende auf 4 mm erweiterte Bohrung geht, ein genau passendes Kohlenstäbchen mit einem Gemenge aus Zuckersirup und Kohlenpulver fest einzukitten, so daß es 2 cm weit aus dem Eisenstabe herausragt, und letzteres und seine Verbindungsstelle mit dem Kohlenstäbchen mit stark gedrillter Asbestschnur derart fest zu umwickeln, daß die glühende Schmelze fern gehalten wird, und daß die Wicklung fest in den Stiel des Trichters paßt. Zum Einschmelzen der Chloride wird die Anode auf das Kohlenstäbchen hinab gesenkt und mit 30 bis 40 Amp. bei 8 Volt gearbeitet, alsdann die Anode gehoben, bis die Spannung auf 30 Volt gestiegen ist. Zur Elektrolyse selbst genügen bei *Lanthan* 50 Amp. und 10 bis 15 Volt. Beim *Neodym* sind 90 bis 100 Amp. und 15 bis 22 Volt nötig. Im letzteren Fall verbrennt die 16 mm dicke Anodenkohle allmählich. Damit die Asche nicht in die Schmelze fällt, wird 3 bis 4 cm über dem Tiegel ein Asbestschirm angebracht, durch den die Anode gesteckt wird. Beim *Praseodym* darf die Stromstärke von (wie auch sonst) anfänglich 30 bis 40 Amp. nicht über 70 Amp. wachsen und nur sehr langsam gesteigert werden. Sonst gerät die Schmelze plötzlich in heftige Bewegung und läßt weißglühende M.M. aufsteigen, die sich bald zu einer schwarzen blasigen unschmelzbaren Schlacke von im wesentlichen PrO_2 abkühlen. Die Metalle schließen Gasblasen, Kohleteilchen und Schlacke ein, müssen deshalb unter einer Chloriddecke umgeschm. werden. Dies gelingt bei La unter (K, Na) Cl in einem Porzellantiegel leicht. Für Ce, und namentlich Pr und Nd, füllt man einen MgO-Tiegel mit $BaCl_2$, stellt in einen Graphittiegel mit etwas $BaCl_2$, erhitzt auf 1200° bis 1400°, wirft die Metallstücke ein und hält noch 15 Min. auf voller Glut. MUTHMANN u. WEISS (20). Die Metalle müssen mit Fe-Drähten in die Schmelze eingestoßen werden, da sie sich mit Pt leicht legieren. W. MUTHMANN u. K. KRAFT (*Ann.* **325**, (1902) 263). Einen ähnlichen Ofen, mit anderer Regelung der positiven Elektrode, bildet C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 361) ab. Dem Wechselstromofen ist der Gleichstromofen wegen seiner leichtern Handhabung vorzuziehen. Man schm. die Chloride mit Hilfe eines C-Glühstäbchens in einem vollständig mit W. gekühlten 20 cm hohen Cu-Tiegel von 15 cm oberm und 12 cm unterm Dm. mit Gleichstrom ein. Durch den Boden geht die Kathode. Die Anode besteht aus drei 35 cm langen und 1 cm starken Achesongraphitplatten, die unter Zwischenlage von 1 cm starken Eisenplatten außerhalb des Elektrolyten zusammengepreßt sind, und von denen die mittlere 5 cm, jede seitliche 3 cm breit ist. Die Hebevorrichtung des davon isolierten und in der Länge veränderlichen Anodenträgers gestattet eine grobe Verschiebung auf- und abwärts sowie ein Drehen in der Wagrechten. Außerdem sind feinere Verschiebungen in der Senkrechten durch Zahnstange und Zahnrad möglich. Stromausbeute für Mischmetall (mit 50 % Ce) 26.6 % bei 220 Amp. und 10 Volt, für Cerium 24.7 %. Da das Metall an der Kathode bald fest wird, weist nur der ihr unmittelbar anliegende Teil Carbid auf. Der obere größere ist 99.6 %ig, nach Umschm. unter $BaCl_2$ 99.76 %ig. H. KELLERMANN (*Über die Darst. des metall. Ce und seiner Verbb. mit As und Sb, Dissert., Berlin* [Techn. Hochsch.] **1910**, 30, 24, 16, 25, 29).

2. Man elektrol. in einem eisernen Topf, der zugleich Kathode ist, unter Nachgeben des Chlorids. Man schm. in den Topf (20 cm Dm. und Tiefe) so viel Chlorid ein, daß die Schmelze 2.5 bis 3.2 cm tief ist, taucht 1.7 cm tief (oder bis zu 1.7 cm Entfernung von der Kathode) als Anode einen 5 cm dicken Graphitstab (oder mehrere Stäbe) ein, der zur Verhütung des Erstarrens der Schmelze um ihn vorher erhitzt ist, so daß die Badspannung bei der Elektrolyse auf etwa 10 Volt kommt, welcher Spannung 250 bis 300

oder bei 4 Anoden 600 bis 800 Amp. entsprechen, hebt in dem Maße, wie sich Ce auf der Kathode abscheidet, die Anode, gibt mehr $CeCl_3$ in Stücken oder besser geschm. nach, gießt das Ce aus, schm. es unter NaCl ein und gießt in Graphitformen zu Stäben. Stromverbrauch 19.5 Kw-Stdn. auf 1 kg Ce: Stromausbeute bis 30 %, bei Vermeidung von Überhitzung bis 40 %. Tontiegel, durch deren Boden als Kathode ein Eisenbolzen geht, sind nicht zu empfehlen. KAY THOMPSON. Man erhitzt im kathodischen Gußeisentiegel eine kleine Menge entwässerten Chlorids durch Feuergase, schaltet den Strom ein und trägt allmählich Chlorid nach. Etwa 850°; 1 bis 2 Amp./qcm, Kathode; 12 bis 15 Volt. Ausbeute 40 bis 60 %. BR. WAESER (*Metallbörse* **13**, (1923) 556).

3. *Ceritmischmetall* [s. a. oben] wird aus dem in HCl-Atm. geschm. Mischchlorid ähnlich wie aus den Alkalidoppelsalzen [s. unter β)] erhalten. Nur wird gegen Ende der Elektrolyse das Feuer nicht verstärkt und die Stromdichte nicht erhöht. A. u. M. HIRSCH für ALPHA MFG. Co. (*Am. P.* 1273233, 1. 9. 1917); A. HIRSCH (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 510). Aus dem Oxalat-Nebenprod. von der Verarbeitung des Monazitsandes auf Th wurde nach dem Glühen bei 750° bis 800° und Lösen des 49 % CeO_2 aufweisenden Oxydgemenges in h. konz. HCl durch Elektrolyse der geschm. wasserfreien Chloride [Näheres darüber bei der Darst. des Ce] ein Mischmetall mit 70.5 % Ce erhalten. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 85). — 4. *Yttriummischmetall* verlangt hohe Temp. (900° bis 1100°), sodaß sich Chlorid verflüchtigt und sich ziemlich viel Oxyd dem Metall beimengt. Bei 6 bis 10 Amp./qcm und 10 bis 13 Volt pulverförmig. Zus. 94.05 % Ytteritmetall (R = 120), 1.19 Fe, 0.82 unzers. RCl_3, 3.94 O. J. F. G. HICKS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1622).

β) **Chloridelektrolyse im Gemisch mit fremden Chloriden.** — 1. Beimengung von etwas (K,Na)Cl bewirkt offenbar Sekundärrk. [vgl. a. weiter unten] und erleichtert das Zusammenschm. des *Cers* [und anderer Ceritmetalle] zu einer Kugel. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (245). NaCl erniedrigt den Schmp. eines im wesentlichen La, Nd und Sm enthaltenden Mischchlorids. A. P. THOMPSON (*Thesis, Univ. Ill.*); mit H. C. KREMERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **47**, (1925) 347). Zusatz von $BaCl_2$ ist angebracht [wie er zu vermeiden ist, s. 2. unter α)], wenn, wie bei *Neodym*, das Chlorid ziemlich leicht, das Metall schwer schm. Er drückt die Leitfähigkeit der Schmelze stark herab, sodaß sich ihre Temp. bei Stromdurchgang stark erhöht. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (250). $BaCl_2$ begünstigt den Verlauf der Elektrolyse und die Ausbeute sehr. Die geringste Spur Feuchtigkeit stört stark. K. KRAFT (*Unterss. über das Ce und das La, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1903**, 7). $BaCl_2$ wird zum Bade gegeben, sobald es weniger fl. wird. Vor dem $CeCl_3$ wird zweckmäßig etwas NaCl oder (K,Na)Cl eingeschm. Etwas Oxyd, das sich während der Elektrolyse bildet, wird durch KFl gel., sodaß die Schmelze gut fl. bleibt. HIRSCH (79). $CaCl_2$ (1 Mol.: 1 Mol. $CeCl_3$), das zur Erzielung eines wasserfreien Ceritchlorids ohne Zers. vorteilhaft ist, verbessert auch die Leitfähigkeit und hebt die schädliche Wrkg. geringer Mengen P_2O_5 auf die Elektrolyse auf. Die Schmelze leitet nach Zusatz von $CaFl_2$ gut. W. BORCHERS u. L. STOCKEM (*D. R.-P.* 172529, 24. 9. 1905). Beginnt man die Elektrolyse mit derjenigen der Erdalkalichloride, so befördern und erleichtern diese stärker elektropositiven Metalle die Abscheidung der seltenen Erdmetalle und machen sie zusammenhängend statt pulvrig. A. KRATKY u. W. BRÜCKNER (*D. R.-P.* 263301, 19. 4. 1911).

2. Im (mol.) Gemenge von $CaCl_2$ zers. sich Ceritmischchlorid (mit etwa 50 % $CeCl_3$), das für sich klar bleibt, bei der Elektrolyse teilweise, sodaß die Schmelze auch nach Zusatz von $CaFl_2$ etwas breiig bleibt und an der Oberfläche eine nichtschm. Kruste von Zers.-Prodd. ausscheidet. Das Salz-

gemisch zerfließt schon beim Herauslesen der Ceritmetallkugeln und ist nicht ohne weiteres wieder verwendbar. Der Gehalt des Gemenges an $CeCl_3$ nimmt bei häufigerer Verw. stark ab. Die Stromausbeute ist mit Zusatz von $CaCl_2$ kleiner (12.7 %) als unter sonst gleichen Verhältnissen ohne (25.5 und 17.5 %). KELLERMANN (21, 25). Ggw. von $BaCl_2$ erschwert die Aufarbeitung der Rückstände zu neuen Elektrolyten. MUTHMANN u. WEISS (19).

3. Man setzt zur Ceritchloridlsg. (erhalten durch Lösen des Oxydgemisches in einer nicht hinreichenden Menge Handels-HCl unter möglichst geringer Erwärmung, wobei infolge des Übsch. an Oxyd die Hauptmenge des Fe und Al zurückbleibt, Entfernen der Sulfate und Phosphate durch $BaCl_2$ [unter 3 % Verunreinigungen jeder Klasse sind zulässig] und Klären) (auf trockenes Mischchlorid bezogen) 15 % NaCl oder KCl und 15 % NH_4Cl, bringt zur Trockne und schm. (so werden die Oxychloride entfernt, die die Oberflächenspannung zwischen Chloriden und Metall vermindern und die Viskosität ändern, sodaß Metall kolloid gel. bleibt), erhitzt in einem von unten geheizten Topf aus Gußeisen (mit viel C und Si) eine kleine Menge der Chloride fast bis zum Schm., schaltet den Strom ein und gibt allmählich immer mehr Chlorid nach, sodaß die Badtemp. auf 850° bleibt. Stromdichte bei Anoden aus Kohle 0.85, bei solchen aus Graphit 0.9 bis 1.1 Amp./qcm; an der Anode 3- bis 4mal so groß wie an der Kathode. Bewegung des Elektrolyten infolge verschieden starker Erwärmung. Der aus dem Bade ragende Teil der Anode ist durch einen Überzug mit dem Elektrolyten geschützt. Man verstärkt nach 22 bis 23 Stdn. das Feuer und erhöht die Stromdichte, rührt in je 30 Min. kräftig 2 bis 3 Stdn. lang, nach Abschalten des Stroms noch etwa 5 Min. gelinde, aber nicht bis zum beginnenden Dickwerden des Bades, und läßt erkalten. A. u. M. HIRSCH (*Am. P.* 1273233); A. HIRSCH (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 510). Zur Darst. von *cerfreiem Mischmetall*, das aber viel Fe (11.8 und 32 %) enthält, elektrol. man 10 T. NaCl, zu denen allmählich 90 T. Mischchlorid (aus dem Gemenge von 35 % La_2O_3, 35 Nd_2O_3, 6 Pr_4O_7, 14 Sm_2O_3, 7 Gd_2O_3, 3 Eu_2O_3 und Ytteritoxyden, das erhalten ist durch Kochen von rückständigen Na-Doppelsulfaten aus der Glühlichtindustrie mit 50 % NaOH, Filtrieren, Waschen, Lösen in HNO_3, Neutral. der verd. Lsg. mit $CaCO_3$, Fällen von CeO_2 aus der sd. Lsg. mit verd. $KMnO_4$-Lsg. unter ständigem Neutral. mit $CaCO_3$, Filtrieren, Fällen der Oxalate, Waschen und Verglühen) gesetzt werden, etwas über dem Schmp. des Elektrolyten (bei 800°) mit 55 bis 70 Amp. und etwas über 6 Volt in schmied- oder gußeisernen Gefäßen (schwach konisch, mittlerer Dm. 5 und 7.5 cm, Tiefe 8 und 10 cm) als Kathoden gegenüber anodischen Kohle- oder Graphitstäben (2.5 und 3.1 cm Dm.) und erhöht gegen Ende der Elektrolyse die Temp. so, daß das Metall zusammenfließt. Graphit wird chem. weniger angegriffen als Kohle, aber stärker mech. abgenutzt, sodaß mehr Carbid als durch Kohleanoden entsteht. Dieses bildet sich auch reichlich bei Verw. von Graphitzellen. Es macht den Elektrolyten teilweise zum metallischen Leiter und erniedrigt so die Stromausbeute, die bei günstigem Arbeiten rd. 12 % beträgt. Durch hohe Temp. entstehen zuweilen übermäßig viel Carbide. Bei zu langer Dauer (viel über 4 Stdn.) wird der größte Teil des Metallpulvers wieder oxd. THOMPSON mit KREMERS.

4. Man setzt zum *Handelsgemisch* der Ceritchloride höchstens 5 bis 10 % $BaCl_2$ und elektrol. bei möglichst hoher Temp. (Schmelzgefäß mit halber Kühlung). MUTHMANN, HOFER u. WEISS (255). Man elektrol. völlig trockenes $LaCl_3$ oder $CeCl_3$ unter Zusatz von bis $^1/_3$ $BaCl_2$ (bei größeren Mengen Einschm. mit Wechselstrom) mit 30 bis 50 Amp. und 40 bis 50 Volt (für La) oder bis zu 100 Amp. und 10 bis 12 Volt (für Ce), schm. die unregelmäßigen Zacken und Kugeln, die unzers. Chlorid einschließen unter $BaCl_2$ im MgO-Tiegel, der in einem mit geschm. $BaCl_2$ gefüllten hessischen Tiegel steht, auf dem Petroleumgebläseofen ein, kratzt von dem zu Boden gesunkenen König die rote

Si-haltige Oberfläche ab, wäscht mit h. W., trocknet und bewahrt unter Benzol auf. Beim Umschm. werden Porzellantiegel sehr stark angegriffen und bedingen große Verluste an Metall. KRAFT. Man schm. in einem Eisengefäß, das zugleich Kathode ist (Anode C), etwas NaCl oder (K,Na)Cl ein, fügt $CeCl_3$ zu, bis die Schmelze gut leitet und elektrol. mit 200 Amp. bei 15 Volt unter Nachgeben von $CeCl_3$ und gelegentlich (etwa halbstündlich) von kleinen Mengen KFl und KFl-$BaCl_2$-Mischung. Stromausbeute 36.5 und 41.5 %. Das Ce ist 97.5- bis 97.8 %ig, verunreinigt mit etwas Oxyd, Carbid und über 1 % Fe. [Reinigung s. unten.] Zur Erleichterung der Entfernung der Schmelze und des Ce nach der Elektrolyse wird ein 8 cm weites Gußeisenrohr in einen 13 cm-Flansch eingeschraubt und an diesen eine Bodenplatte angebolzt. In das Rohr wird von oben die 3 cm dicke C-Anode eingeführt. Nimmt man als Kathode einen Graphitstab, der unter Isolierung mit Asbest durch ein enges Eisenrohr von unten her in ein weiteres eingeführt wird, so ist die Stromausbeute gering (11 %) und wird ein Teil des Ce als Carbid erhalten. Eine ähnliche Kathode aus Fe liefert bei hoher Stromdichte Ce-Fe. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 79). Man schm. 3 T. $BaCl_2$, 3 $CaFl_2$ und 8 $CaCl_2$ ein, beginnt die Elektrolyse, fügt 10 T. entwässertes Ceritchlorid allmählich zu und trägt, in dem Maße wie sich das Metall abscheidet, trocknes Chlorid nach. Mischungen von $CeCl_3$ mit den Chloriden anderer Metalle (z. B. W, Mo) oder von Metalloiden (z. B. B, Ti, Si) ergeben *Legierungen* oder Verbb. KRATKY u. BRÜCKNER. Wirft man während der Elektrolyse Pb in den kleinen Tiegel, so werden harte, sehr spröde, glänzende *Blei-Legierungen* mit verhältnismäßig wenig Pb (der größte Teil verbläst in der Schmelze) erhalten. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (254).

γ) **Fluorid-Elektrolyse.** — Fluoridzusatz s. unter β). — Geschm. Fluoride liefern weniger günstige Ergebnisse als Chloride. Es bilden sich immer Subfluoride. Bei Ggw. von Nitraten entstehen Nitride. Diese sind bei der Elektrolyse von Natriumdidymfluorid als schwarze Teile in einen dunkelblauen Körper eingestreut, der mit Wasser H entwickelt. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (252). Die Fluoride haben den Vorzug, einfacher dargestellt werden zu können als die Chloride (durch Fällen mit HFl oder Alkalifluorid), nicht hygroskopisch zu sein und nur regulinisches Mischmetall zu liefern, während die Chloride (auch in Ggw. von $CaCl_2$) dendritisches und daneben viel zerstäubtes ergeben. Sie verlangen aber, da sie höher schm. als die Chloride, ziemlich hohe Kathodenstromdichte und sind nur zusammen mit Oxyd verwendbar. [S. unter δ).] Die Schmelze der reinen Fluoride benetzt nämlich die Anodenkohle nicht, sodaß zu hohe Spannungen zum Überwinden des großen Übergangswiderstandes nötig werden. Bis 40 Volt wird keine Spur Metall erhalten, sei es, daß dieses in der Schmelze verblasen wird, sei es, daß die Stromenergie sich nur in Wärme umsetzt. J. SCHEIDEMANDEL (*Über die Gewinnung der selt. Erdmet. durch Schmelzelektrolyse, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**, 5, 7, 11, 30, 46); W. MUTHMANN u. L. WEISS mit J. SCHEIDEMANDEL (*Ann.* **355**, (1907) 117).

δ) **Oxyde im Gemenge mit Halogeniden.** — 1. Elektrolyse der Lsg. von viel R_2O_3 in geschm. Si-freiem RFl_3 mit niedriger Spannung (sonst entsteht viel Nitrid) und hoher Kathodenstromdichte. RFl_3 muß mit reiner HFl dargestellt werden. Sonst entsteht Si-haltiges Metall und die Durchführung der Elektrolyse wird außerordentlich erschwert, weil sich zu wenig R_2O_3 im RFl_3 löst und die Benetzung der Anode durch den Elektrolyten unterbrochen wird. R_2O_3 wird leicht frei von Si und Fe durch einmaliges Umfällen aus HCl-Lsg. mit Oxalsäure und Verglühen. Bei zu niedrigem Gehalt des Bades an R_2O_3 zerfällt die C-Kathode gewöhnlich sehr bald zu Pulver. Man schm. Mischfluorid (das ein Metall mit etwa 45 % Ce, 20 La, 20 Di und 15 Sm, Gd, Y, Er ergibt) in einen Achesongraphit-Behälter (140 mm Seitenlänge und 120 mm Höhe) durch 1800 Amp. (bei 5 Volt) ein, wobei die aus zwei Graphitplatten mit dazwischen gelegten Messing-

blechen bestehende Anode auf zwei Graphitprismen, die auf dem Boden liegen, gesenkt wird, hebt nach 40 Min. die Anode und trägt während der Elektrolyse nach und nach Oxyd in kleinen Mengen ein, derart, daß schließlich auf 6 kg Fluorid 1.8 kg Oxyd kommen. Es wird von dem unter Verw. von 750 Amp. bei 7.5 Volt hellrot glühenden, ziemlich leicht beweglichen Elektrolyten glatt gel. Die Seitenwände des Ofens bedecken sich mit einer Schutzschicht. Die Elektrolyse mit 9 bis 10 Amp./qcm an der Kathode und 3 Amp. an der Anode ergibt $57^0/_0$ Stromausbeute. Sie läßt sich sicher beträchtlich steigern, wenn die Einschmelzdauer auf etwa 10 Min. für 10 kg Fluorid durch Arbeiten mit 50 bis 60 (statt 5) Volt bei 1000 Amp. herabgesetzt wird, sodaß sich viel weniger Fluorid zers. kann, und wenn die Benetzungsfläche der Anoden so vergrößert wird, daß für die Elektrolyse 1500 bis 2000 Amp. verwendet werden können. Dann kann man in einer verhältnismäßig geringen Menge Fluorid viel Oxyd verarbeiten, besonders wenn das Metall zeitweise abgestochen wird, damit es bei länger dauernder Elektrolyse der Anode nicht zu nahe kommt. SCHEIDEMANDEL (40, 46); MUTHMANN u. WEISS mit SCHEIDEMANDEL (121, 123, 128, 129, 133). [Ein etwas anderer Ofen: MUTHMANN u. WEISS mit SCHEIDEMANDEL (122).] Die Elektrolyse der Lsg. der Ceritoxyde in ihren geschm. Fluoriden ist ungeeignet. Es entsteht wenig Metall, das außerdem durch die Schmelze verstreut ist. Bei der hohen Temp. des Bades (1400°) bilden sich Carbide, die teils als schwarze Bodenschicht auftreten, teils die Schmelze zähfl. und für die Elektrolyse ungeeignet machen. Fügt man dem Bad KFl zu, so schleudern heftige Explosionen [auch MUTHMANN u. WEISS mit SCHEIDEMANDEL (120)] den größten Teil des Elektrolyten heraus. HIRSCH (77).

2. In Ggw. von $CaFl_2$ entstehen *Ca-Legierungen*. MUTHMANN u. WEISS mit SCHEIDEMANDEL (125). — 3. Elektrolyse der Lsgg. von Ceritoxyden und reinem CeO_2 im geschm. Kryolith unter Nachgeben der Oxyde liefert *Al-Legierungen*, die siliciumfrei werden, wenn man das anfänglich erhaltene unreine Prod. verwirft. Aus einer Fe-Kathode geht Fe in das Metall. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (253). Die Elektrolyse von La_2O_3 und Di_2O_3 [allein oder im geschm. Kryolith?] ist noch nicht gelungen und wird nach dem Ausfall von Verss. mit Y_2O_3 wohl auch nie gelingen. W. MUTHMANN (*Ann.* **331**, (1904) 61). — 4. *Yttriummischmetall* (R = 118.5 mit 0.68 % Fe) durch Elektrolyse der Ytteritoxyde in geschm. Kryolith mit 55 bis 65 Amp./qcm und 12 bis 15 Volt bei 1200° bis 1300°. Das Pulver kann im el. Vakuumofen zusammengesintert werden. J. F. G. HICKS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1624).

a^2) Andere Arten der Darstellung und Reinigung.

1. *Elektrolyse wss. Lsg.* ist nur mit Hg-Kathode im ersten Augenblick möglich oder zur Darst. anderer Legierungen [s. z. B. S. 555; in VI, 2 unter Ce und Fe] durchführbar. — Salze des Ce, Di und Y geben bei der Elektrolyse mit Hg-Kathoden weder in wss. Lsg. noch beim Übergießen mit Pyridin oder abs. A. Amalgame. W. KETTEMBEIL (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 217). [Einzelheiten in seiner Dissert.: *Studien über elektrolyt. Amalgambild.*, *Göttingen* **1903**.] Die Amalgame entstehen zunächst, zerfallen aber sofort TH. P. MC CUTCHEON JR. (*J. Am. Chem Soc.* 29, (1907) 1449). [S. a. bei den Hydroxyden in Abschnitt L^1, a^3), S. 562.]

2. Die *Chloride* werden durch Alkalimetalle oder Hg-Dampf red. [S. die Verff. unter La und Ce in VI, 2.] Red. mit Na in der Leere liefert Y-Mischmetall als schwarzes Pulver. Aus dem Mischchlorid mit R = 104.3 entsteht 95.70%ig. Ytteritmetall (R = 122.4) mit 1.66 Fe, 2.3 unzers. RCl_3 und 0.34 O. HICKS (1622). — 3. RCl_3 ist durch CaC_2 reduzierbar. HODGKINSON. [Weiteres unter a^3, α).]

3. *Oxyde* sind durch Ca oder aluminothermisch reduzierbar. [Näheres unter Ce in VI, 2.] Man erhitzt im Rohr ein trockenes Gemisch von Pr_4O_7, Nd_2O_3 oder Sm_2O_3 mit etwas Mg-Pulver, um den O und N im Rohr zu

absorbieren, dann in der so erhaltenen Leere eine zweite Menge des Gemisches und sublimiert durch etwas fortgesetztes Erhitzen das Mg heraus. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **131**, (1900) 838). Die Metalle selbst werden durch Red. der Oxyde mit C, Si, überschüssigem Ca und Mg, oder aluminothermisch nicht erhalten. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 71). [Näheres bei den Oxyden.]

4. Zur *Reinigung* dient meist ein Umschm. [S. Darst. (2) unter a[1], α) und (4) unter a[1], β), S. 548 und 550], das auch zur Entfernung der beigemischten Chloride nötig ist, weil diese kräftig W. anziehen und dann das Metall angreifen. Techn. schm. man NaCl oder (K,Na)Cl in großen Graphittiegeln im Koks- oder Gaswindofen ein, taucht die vorgewärmten Stücke des Blocks ein, schlackt ab und gießt in Formen. H. KELLERMANN (*Die Ceritmetalle u. ihre pyrophoren Leg., Halle* **1912**); auch bei F. ULLMANN (*Enzyklopädie der techn. Chem., Berlin-Wien* 1916, III, 348). Das nach (4) unter a[1], β) mit 1 % Fe erhaltene Ce wird in Amalgam übergeführt und dieses durch Dest. bei hoher Temp. in sehr weit getriebener Leere zers. Durch Kochen mit konz. H_2SO_4 ist das Fe nicht zu entfernen. HIRSCH. Zu den geschm. Metallen oder ihren Legierungen werden zur Erhöhung der D. 0.5 bis 1 % U gesetzt, das sich mit dem verbundenen oder gel. O vereinigt und in die Schlacke geht. A. ROLLASON (*Engl. P.* 110860 (1917); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1278).

a[3]) Legierungen mit Fremdmetallen.

α) **Verschiedene Legierungen.** — Über die Entstehung von Legierungen mit Ca, Al, W, Mo, Pb, Fe und Hg s. unter a[1]) und a[2]). — 1. Aus den Einzelmetallen. Man trägt in ein auf 1000° bis 1200° erhitztes Kohlerohr Sn oder Pb und dann Ceritmetall ein. Unter blendendem Licht steigt die Temp. auf schätzungsweise 1600° bis 1700°. Mit Mg mischt sich Ce ungenügend. [S. a. in VI, 2 unter Ce.] R. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 319). Beim Legieren von Ce (und La) mit Al und Zn, W. MUTHMANN und H. BECK (*Ann.* **331**, (1904) 47, 54), auch mit Pt, Pb, Bi, As und Sb [s. a. bei Ce und As bzw. Sb] tritt stürmische Rk. und Wärmeentw. auf. H. KELLERMANN (*Über die Darst. des met. Cers u. seine Verbb. mit As und Sb, Dissert., Berlin* [Techn. Hochsch.] **1910**, 31). Beim Eintragen von Ce in geschm. Mg wird Wärme absorbiert. MUTHMANN u. BECK (53). In Hg löst sich Ce, Cl. WINKLER (*Ber.* **24**, (1892) 1883), ziemlich viel, schnell in sd. MUTHMANN u. BECK (56). Mit geschm. Sn oder Pb legiert sich Ce oder La nicht. MUTHMANN u. BECK (57). Mit Fe, Pt, Ir bilden die seltenen Erdmetalle bei heller Rotglut Legierungen. O. PETTERSSON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**, II, Nr. 1, (1895) 15; *Ber.* **28**, (1895) 2422). Man kann vielleicht nach GANZ ELEKTRIZITÄTS-A.-G. (*Oest. P. Aufgebot* 6476, 23, 8. 1909; *Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 186) die Metalle in eine über deren Schmp. erhitzte, sie nicht angreifende Salzschmelze eintragen, die sich im Tiegel in einem Schmelzbad mit el. Innenheizung befindet. F. PETERS (*Glückauf* **52**, (1916) 750). — 2. Man red. Oxydgemisch, namentlich von CuO und CeO_2, mit C unter el. Erhitzung. Etwa die Hälfte des Ce bildet Carbid. Bei Ggw. von Al_2O_3 geht ein Teil des Al in das Ce-Cu über. Aluminothermisch läßt sich CeO_2 nicht red. CaC_2 ist für eine Mischung von $CeCl_3$ mit CeO_2 nicht verwendbar. L. STOCKEM (*Diplomarb., Aachen* **1901**) bei W. BORSCHERS (*Elektro-Metall., 3. Aufl., Leipzig* **1903**, 179). — 3. *Eisen*-Legierung bei Elektrolyse einer Lsg. von R_2O_3 in geschm. Ceritfluorid mit kleiner Fe-Kathode. Je kleiner die Menge R_2O_3 und je höher die Spannung wird, um so mehr Nitrid bildet sich daneben. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit J. SCHEIDEMANDEL (*Ann.* **355**, (1907) 127). — 4. Zur Darst. von *Kupfer*-Legierungen trägt man das Gemisch der Chloride mit CaC_2 in geschm. Cu ein [auch wohl ein Gemenge von RCl_3, $CuCl_2$ und CaC_2 in einen glühenden Tiegel]. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 446).

β) **Pyrophore Legierungen.** — „Pyrophor“ [besser wohl *funkenzündend*, PETERS] heißen in der Technik Metalle und Legierungen, von denen feine Teilchen beim Abreißen (z. B. durch harte rauhe Flächen) [nach AUER VON WELSBACH durch wenig mech. Arbeit, F. FATTINGER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 469)] erglühen und auf eine zum Zünden von Gasen und Dämpfen [von techn. anwendbaren Stoffen, FATTINGER] genügende Temp. kommen. — 1. Man legiert die Metalle der Edelerden (einzeln oder zusammen) mit geringen Mengen (bis etwa 30 %) *Eisen* [Auermetall, Zündmetall] oder eines anderen Schwermetalls (Ni, Co), das fein verteilt dem noch in der elektrol. Zelle befindlichen geschm. Erdmetall zugesetzt wird. K. FREIHERR AUER VON WELSBACH (*D. R.-P.* 154807, 31. 7. 1903). [1910 wurde das Patent auf die Verw. etwa 30 % Schwermetall enthaltender Legierungen beschränkt.] Legierungen des La mit 15 und 30 % Fe [s. in VI, 2] sind nicht pyrophor. H. C. KREMERS u. R. G. STEVENS (*J. Am. Chem. Soc.* **45**, (1923) 614). Techn. schm. man NaCl oder (K,Na)Cl in Schamotte- oder Graphittiegeln, trägt Fe-Pulver, dann allmählich Stücke von Mischmetall ein (auch geringe Mengen Mg oder Zn werden zugesetzt), schlackt ab oder gießt mit der Schlacke in eiserne Formen, die größere Blöcke oder dünne lange Stangen ergeben. Man zersägt zu 5 bis 6 mm langen Zündsteinen, von denen man nur die dem Mischmetall gleiche Menge erhält. KELLERMANN (*Die Ceritmetalle*); bei ULLMANN (350). Das Schm. von Ce, La und ihren Legierungen mit 10 % oder weniger Fe erfolgt unter geschm. $BaCl_2$. A. u. M. HIRSCH für ALPHA PRODUCTS Co. (*Am. P.* 1290011, 17. 9. 1917). [Vorsichtsmaßregeln beim Gießen: Dieselben (*Am. P.* 1290010, 9. 5. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 148.) Man zers. schädliche Teile durch Nachbehandeln mit W. oder W.-Dampf. M. DITTRICH (*D. R.-P.* 238440, 21. 12. 1910).

2. Legieren der Edelerdmetalle mit 1. 2 bis 8 % *Bor*, LUCIUM-WERK (*D. R.-P.* 237683ᵃ. 30. 9. 1908). Legierungen mit *Alkalimetallen* sind zu unbeständig. C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 377). Legieren mit 1 bis 30 % *Calcium* oder 1 bis 30 % Si, A. KRATKY u. A. BARES (*Oest. P. Aufgebot* 6405 (1913); *Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 315); mit 12 % *Magnesium*. KUNHEIM & Co. (*Franz. P.* 404924 (1909)). Eine Legierung mit mehr als 25 % Mg läßt sich nicht in Stäbe gießen. BÖHM (361). Legieren mit durchschnittlich 4 bis 7 % *Silicium*, bei Ggw. indifferenter Stoffe mit 2 bis 5 %, LUCIUM-WERK (*D. R.-P.* 254512, 30. 9. 1908), oder mit *Titan*. LUCIUM-WERK (*Franz. P.* 396198 (1908); *Engl. P.* 27341 (1908)). Den Legierungen mit Si oder Si und B setzt man glasbildende Elemente (K, Na, Ca, Al, Zn, Pb) zu, sodaß der Gehalt an Ceritmetall 90 bis 75 % beträgt, also bei der Verbrennung z. B. 90 bis 75 % CeO_2 und 10 bis 25 % $PbSiO_3$ entstehen. A. KRATKY (*Engl. P.* 242361, 9. 8. 1924). Einige Legierungen mit *Arsen* und *Antimon* funken gut. Die Rk. bei der Darst. ist aber für techn. Zwecke zu heftig. BÖHM (361). Eine an sich pyrophore Legierung aus *Antimon* und *Mangan*, F. KRIEGER (*D. P.-R.* 224231, 3. 9. 1909), wird durch etwa 5 % Ce erst für Feuerzeuge usw. verwendbar. G. F. HOFMANN (*Am. P.* 1006849; *Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 663). Die Legierung mit etwa 20 % *Zink*, die einen niedrigen Schmp. hat, bildet sich unter explosionsartigen Erscheinungen. KELLERMANN bei ULLMANN (351). Legieren von 84 % Ce mit 8 Mg und 8 Zn. A. KRATKY u. H. BRIDGMAN SMITH (*Am. P.* 1118138 (1913); *Chem. Ztg.* **40**, (1916) II, 164). Je 30 % Zn oder *Zinn* [s. dazu die Unterss. von R. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 319) unter Ce und Sn in VI, 2] oder *Blei* oder 40 % *Cadmium* oder 10 Zn, 10 Sn, 10 Pb geben Legierungen, die auch an feuchter Luft unverändert bleiben und durch starke Temp.-Schwankungen nicht leiden. P. FAEHR für ELEKTROCHEM. WERKE BITTERFELD (*Am. P.* 1102575; *Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 660); ELEKTROCHEM. WERKE (*Franz. P.* 439058; *J. Soc. Chem. Ind.* **31**, (1912) 648). Pyrophoren Legierungen mit etwa 15 % *Eisen* setzt man zur Härtung 2 % *Wismut* oder *Antimon*, zur Er-

leichterung des Schm. 5% *Kupfer* zu. Die besten enthalten bis 25% *Platin*. Die mit Hg sind kostspielig. Die mit Zn eignen sich zum Anzünden von Grubenlampen. Solche mit 25% Mg oder Al sind spröde und zerfallen leicht zu Pulver. Carbide sollten nicht anwesend sein. (*Chem.-Ztg.* **42**, (1918) 100). Durch Erhitzen der fein verteilten Erdmetalle unter Luftabschluß in *Quecksilber*-Dampf auf 500° bis 600° erhält man schon beim Ausstreuen an der Luft mit Funken verbrennende Legierungen mit 40% bis 80% Erdmetallen. Letztere können teilweise durch andere Metalle ersetzt werden. H. BECK (*D. R.-P.* 223451, 6. 2. 1909; *Zus.-P.* 224191, 2. 7. 1909). Die Amalgame sind zu unbeständig. BÖHM (377). Die Verss., sie zur Herst. zündender Geschosse mit leuchtender Flugbahn zu benutzen, sind erfolglos geblieben. KELLERMANN bei ULLMANN (351). Die Amalgame der im rohen Ce enthaltenen anderen seltenen Erdmetalle haben fast dieselben pyrophoren Eigenschaften wie die des Cers. H. BECK (*Franz. P.* 414057 (1910); *Engl. P.* 2876 (1910); *J. Soc. Chem. Ind.* **29**, (1910) 1210).

3. Man verdichtet die zerkleinerten seltenen Erdmetalle für sich oder mit Zusätzen, die infolge ihrer Härte beim Reiben Wärme erzeugen oder mit den abgeriebenen Metallteilen reagieren, durch hohen Druck. KUNHEIM & Co. (*D. R.-P.* 238127, 19. 7. 1908). — 4. Die Luftbeständigkeit wird größer bei Anwendung der *Hydride* statt der Metalle. Man legiert die Hydride der seltenen Erdmetalle mit Mg, Ca, Al oder deren Hydriden oder läßt H auf die fertigen Metallegierungen bei höherer Temp. wirken. KUNHEIM & Co. (*D. R.-P.* 238128, 26. 1. 1909). Letzteres erfolgt z. B. bei 500° bis 600° für die 15% Mg enthaltenden Legierungen. A. HUBER für KUNHEIM & Co. (*Am. P.* 967775 (1909); *Chem. Ztg.* **34**, (1910) II, 500). [Über die Selbstentzündlichkeit s. a. unter La u. H in VI, 2.] — 5. Die pyrophoren M.M. erhalten Zusätze geringer Mengen von *Suboxyden* allein oder mit *Nitriden* der seltenen Erdmetalle. TREIBACHER CHEM. WERKE (*D. R.-P.* 231595, 6. 4. 1909). Man mengt den kleinstückigen Legierungen O abgebende Stoffe (Ce_2O_3, Fe_2O_3) in begrenzter Menge und sehr feiner Verteilung bei und erhitzt nach oder vor und nach dem Pressen. Oder man oxd. durch langes Liegenlassen an der Luft oder schneller durch gelindes Erwärmen in O oder O und N enthaltenden Gasen an, preßt (schon pyrophor) und erhitzt in Abwesenheit von Oxydationsmitteln. TREIBACHER CHEM. WERKE (*Zus.-P.* 237173, 17. 8. 1909).

6. *Schmelzflußelektrolyse* einer Lsg. von viel R_2O_3 in Ceritfluorid mit niedriger Spannung und kleiner Nickel-Kathode ergibt eine rein weiße Legierung mit 9.55% Ni, die an der Luft sehr wenig anläuft, sehr spröde ist, deren Pulver mit blendend weißem Licht verbrennt, und von der ein einziger Funke Leuchtgas zündet. Beim Erhitzen eines kompakten Stücks verbrennt vor allem das Mischmetall zu pulvrigem Oxyd unter Hinterlassung eines NiO-Skeletts. MUTHMANN u. WEISS mit SCHEIDEMANDEL (128). — 7. Die Elektrolyse glycerinhaltiger *Lösungen* von $FeSO_4$ und $CeCl_3$ ergibt immer Ce-ärmere Abscheidungen als die techn. Legierungen. Ihr Funken dürfte auf der Abscheidung von pyrophorem Fe beruhen [s. Bd. IV, 3], während $CeCl_3$ nur sekundär (wie z. B. auch $MgCl_2$) wirkt. R. KREMANN, R. SCHADINGER u. R. KROPSCH (*Monatsh.* **38**, (1917) 91). [Näheres s. unter Ce und Fe.]

b) Eigenschaften.

b¹) Seltene Erdmetalle und ihre Legierungen unter sich.

Über Stellung im periodischen System s. S. 334 und Nachträge, über phys. Eigenschaften s. a. S. 334 ff. und S. 400 ff. sowie Nachträge dazu.

α) **Struktur und physikalische Eigenschaften.** — Betrachtung der Elemente als *Kerne* und ihnen benachbarte Ringe mit verschieden vielen *Elektronen*: L. VEGARD (*Phil.

Mag. [6] **35**, 293; *C.-B.* **1918**, II, 507). Kernladungszahl etwa 66. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **173**, (1921) 1458). Die Elemente (Ordnungszahlen 57 bis 71) haben die gleichen äußeren Elektronenhüllen. Die hinzu kommenden Elektronen ändern die chem. Eigenschaften sehr wenig. F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 16; *Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 136). Die Außenschale der Ionen enthält sehr wahrscheinlich stets gleich viel Elektronen (8 oder 9). H. G. GRIMM (*Z. physik. Chem.* **101**, (1922) 403, 410). — Zuordnung der Elektronen im *Bohrschen Modell* nach der Zusammenstellung von ST. MEYER (*Physikal. Z.* **26**, (1925) 53):

Schale	K	L	M	N	O	P
La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	2
Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	2
Pr	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	2
Nd	2	4 4	6 6 6	?	?	?
Yb	2	4 4	6 6 6	?	?	?
Cp	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	2
Hf	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	2

— *Isotope* (mit den Massennummern) von La (139), Pr (141), Nd (142, 144, 146, (145)), Ce (140, 142), Zr (90, 94, 92 (96)): F. W. ASTON (*Phil. Mag.* [6] **49**, (1925) 1191).

Spezifisches Gewicht (D^{20}.) für La 6.1545, Ce 7.0424, Pr 6.4754, Nd 6.9563, Sm 7.7 bis 7.8 (?), Das *Atomvol.* sinkt mit steigendem At.-Gew. (La, Ce, Pr, Sm, Gd, Er, Yb). C. BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 46). Es beträgt für La 22.547, Ce 19.917, Pr 21.709, Nd 20.765, Sm 19.56, nimmt also in dieser Reihe mit Ausnahme von Ce ziemlich regelmäßig langsam ab. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 30). Doch scheint das At.-Vol. des Pr kleiner zu sein als das des Nd, wie auch in der Reihe La, Nd, Pr [nicht La, Pr, Nd] die Schmpp. steigen, die Verbrennungswärmen von R und die B.-Wärmen von R_2O_3 abnehmen. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 313). — Die Ceritmetalle sind verhältnismäßig weich. Die *Härte* entspricht der Skala: (Pb, Sn), Ce, La, (Zn), Nd, Pr, Sm. C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 283). — Die *Schmelzpunkte* steigen von Ce (623°) zu La (810°), zu Nd (840°), zu Pr (940°). MUTHMANN u. WEISS (36). Beziehung zueinander und zu denen anderer Elemente nach den Wertigkeiten: E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 269). Die *Verbrennungswärmen* (auf 1 g Metall) fallen in der Reihe: Ce 1603.15 cal., La 1602.10, Nd 1506, Pr1476.8. Außer bei Ce entsteht R_2O_3. MUTHMANN u. WEISS (41). Das Verhältnis abs. Sdp.: abs. Schmp. ist (wie bei vielen andern Metallen) 1.8. W. K. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 287).

Die seltenen Erdmetalle zeigen starken *Paramagnetismus*. [Yb schwach. P. BACHMETJEW (*Ber.* **25**, (1892) 568).] Pulvriges Y, Er und Ho (Gemenge) sind nicht viel stärker magn. als ihre Oxyde [Abschnitt M[1], e)], haben aber ausgesprochene Remanenz. La-Fe und Ce-Fe sind verhältnismäßig schwach magn. ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **117**, (1908) 995; *Monatsh.* **29**, (1908) 1017). Der Atommagnetismus ($k \times 10^6$) wächst vom La (+ 13.0) zum Ce (+ 34.0) zum Er (+ 41.8 ?). Der Paramagnetismus wächst mit abnehmendem Atomvol. Dies erfolgt in der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd regelmäßig. Die Ausnahmen für Y, Er und Yb rühren wohl daher, daß diese Metalle nicht einheitlich waren. ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 252, 262). Die Magnetisierungszahl [s. auch ST. MEYER (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 325)] ist bei Sm viel kleiner als bei Nd und Eu, sodaß bei Element 61 wohl ein Minimum herrscht. ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [II[a]] **111**, (1902) 38). Die Suszeptibilität [vgl. F. H. LORING (*Chem. N.* **109**, (1914) 133)] nimmt mit steigender Temp. ab. Sie ist bei La und Er veränderlich,

bei Ce, Pr, Nd unveränderlich. M. OWEN (*Akad. Amst.* **20**, (1912) 673; *Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 657). Die Messungen sind wegen der Unreinheit der Metalle so gut wie wertlos. E. WEDEKIND (*Ber.* **54**, (1921) 253, Fußnote 3). — Umrechnung bekannter el. *Leitfähigkeiten* auf die eines Würfels mit 1 g-At. (atomare): F. SIMON (*Z. physik. Chem.* **109**, (1924) 139). Abhängigkeit der Normal*potentiale* von den Ordnungszahlen: W. PALMAER (*Z. physik. Chem.* **110**, (1924) 693).

β) **Chemisches Verhalten.** — Reine Metalle und Legierungen untereinander ziemlich luftbeständig. Glatte Flächen wochenlang metallisch weiß glänzend. Sie haben kleinere Oxydationsgeschwindigkeit als die Legierungen mit andern Metallen, besonders Schwermetallen, und eine vielmal kleinere als das durch Einw. von Ce auf Ce_2O_3 [s. bei Cersuboxyd in VI, 2] entstehende Prod. Starkes Rauhen der Oberfläche durch Einw. von Agentien (Cl, J, H_2S) erteilt ebenso wie Zerkleinerung auf sehr kleines Korn unter CO_2 den reinen Ceritmetallen keinen in Betracht kommenden Pyrophorismus. Beim schnellen Erwärmen nicht zu kleiner Mengen im Luftbade entzündet sich reines Ceritmetall bei 280° noch nicht, solches mit 30 % Fe bei 180° bis 220°, letzteres nach Oxydation und Frittung bei 120° bis 140°. F. FATTINGER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 470). — H wird aufgenommen. [Näheres S. 559.] — Mit Ar entstehen bei den Tempp., bei denen sich unmittelbar und schnell Nitride [S. 562] bilden, keine Verbb. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **131**, (1900) 839). — O und N erzeugen auf La, Ce und Mischmetall Anlauffarben. Die Dicke der Schichten bei höheren Tempp. in Abhängigkeit von der Zeit läßt sich nur bei bestimmten (meist niedrigeren) Tempp. durch eine Gerade darstellen. Bei andern ergeben sich zwei oder drei. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 27). [Näheres bei den einzelnen Metallen, ihren Oxyden und Nitriden in VI, 2.] [S. a. unter L[1], a[2]), S. 561.] Pulvriges Pr, Nd, Sm (durch Red. mit Mg erhalten) zers. k. W. langsam, h. schneller, in Ggw. der schwächsten Säuren unter lebhaftem Erglühen. Sie verbrennen in Cl unter lebhaftem Erglühen zu wenig flüchtigen Chloriden. MATIGNON.

Die Metalle red. O-, S- und Halogenverbb. anderer Metalle besser als Al. Gut verwendbar sind auch die Mg- und Al-Legierungen. R. ESCALES (*D. R.-P.* 145820, 19. 4. 1902). Das trifft für Ce-Al-Legierungen nicht zu. W. MUTHMANN (*Ann.* **331**, (1904) 61). — Halogen wird (bei Substitution org. Verbb.) schwach übertragen von La; von Ce, Di, Y nicht. C. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 391). — NH_4Br und NH_4J in fl. NH_3 bilden mit La und Ce Verbb. RX_3,nNH_3. F. W. BERGSTRØM (*J. Phys. Chem.* **29**, (1925) 160). — In einem Porzellantiegel läßt sich Ce umschm.; La und namentlich Nd und Pr nicht, da sie zu leicht mit Silikaten reagieren. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 23).

Cerit-*Mischmetall* [nach 4., S. 551] ist weich und gibt beim Reiben nicht leicht Funken. A. HIRSCH (*J. Ind. Eng. Chem.* **10**, (1918) 849). Die Härte ist verschieden, wohl wegen wechselnder Verunreinigung mit Si aus dem Tiegelmaterial. BÖHM. Das mit 95.75 % Ceritmetallen (darunter 51.20 Ce), 2.29 Fe, 0.19 Unl. hat eine Brinellhärte von etwa 63; Schmp. 700°. F. HANAMAN (*Intern. Z. Met.* 7, (1915) 183; *Über Cer-Legier., Habilit.-Schr., Wien* **1915**). Das mit 40 % Ce, 40 % andern Cerit- und 20 % Ytteritmetallen hat die Verbrennungswärme (auf 1 g) 1655.5 cal. (Mittel aus 2 Bestt.), MUTHMANN u. WEISS (44); das aus Ceritoxyden mit etwa 30 % Ce gewonnene 1715.3 (Mittel aus 4 Bestt.). W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH (*Ann.* **355**, (1907) 64). [Über cerfreies s. unter b[2], β).] — Ytterit-Mischmetall (R = 118.5)

aus der Kryolithschmelze [S. 552] ist heller als das nach andern Darstt. [S. 549 u. 550], nach dem Sintern blaugrau und schwierig polierbar (Ausbrechen kleiner Teile, B. von Kratern, Anlaufen). Die Schliffe (geätzt mit 0.2 ccm Eisessig in 25 ccm A.) ergeben u. Mk. teilweise eutektische, teilweise komplexe Struktur von hellerer Farbe. D_{15}^{15}. 5.508. Es läuft an der Luft schnell an und riecht nach Carbid. Sehr viel weniger pyrophor als das heutige Zündmetall. Verbrennt an der Luft (ähnlich Mg) zu hellbraunem Oxyd. Feuchte Luft oxd. bei Zimmertemp. langsam. W. reagiert sehr schnell; Säuren heftig. HICKS.

Stangen des Handels von 95 %ig. Ce sowie Ce- und La-Mischmetall (mit 54 % Ce bzw. 84 % La) hatten geringe Einschlüsse (wohl aus dem bei der elektrol. Darst. benutzten Deckmittel); gaben beim Erhitzen in der Leere sehr wenig Gas ab, das beim Abkühlen nicht wieder aufgenommen wurde; enthielten Nitrid in Spuren; gaben mit Säuren H, der wie unreines C_2H_2 roch (wohl infolge von etwa 0.2 % Si, vielleicht auch der Ggw. von Carbid). A. SIEVERS u. G. MÜLLER-GOLDEGG (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1923) 67).

b²) Pyrophore Legierungen.

Die Legierungen mit Fremdmetallen, namentlich mit viel Fe, sind luftbeständiger und härter als die reinen Erdmetalle und zumeist ziemlich spröde. Die reinen Erdmetalle erlangen erst durch das Legieren die Fähigkeit, beim Streichen mit einer Feile Fünkchen zu geben. Diese treten schon bei sehr wenig Fremdmetall (z. B. Fe) auf und werden mit steigendem kräftiger. Die B. von Funken geht allmählich in Sprühen über und steigt schnell zu überaus glänzendem Leuchten. Bei etwa 30 °/₀ Fe haben die Legierungen des Ce die stärkste *pyrophore Kraft*, d. h. die kräftigste Zündwirkung auf ein Gasluftgemisch, wenn die Funken auch weniger lichtstark sind als bei kleinerem Gehalt. Die Legierungen des La geben die kräftigste *Lichtwirkung*, die des Ce die beste Zündung. K. FREIHERR AUER VON WELSBACH (*D. R.-P.* 154807, 31. 7. 1903). [Besprochen von B. WEISS (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 549). Zur Frage des Patentschutzes: F. FATTINGER (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1113).]

α) **Das gewöhnliche Zündmetall.** — Ceritmischmetall mit etwa 30 °/₀ Fe. — Hart, spröde, luftbeständig. AUER VON WELSBACH-WEISS. — Über die Pyrphorität der reinen Ceritmetalle und die der Legierungen einzelner Metalle mit Fe sind die Ansichten geteilt. Siehe z. B. die Literatur unter La und Ce in VI, **2**. Sie ist zu bejahen. BÖHM. La und seine Legierungen sowie Nd sind nicht pyrophor. THOMPSON mit KREMERS. Ceritmischmetall sprüht beim Abdrehen auf der Drehbank zündende Späne. BÖHM. Techn. brauchbar als Zündmetall sind selbst harte Mischmetalle nur in Legierung mit andern Metallen. BÖHM. — Entzündungstemp. des gewöhnlichen 215°. Die Selbstentzündung kommt schon den mit wenig Fe verunreinigten Metallen zu. Aber erst, wenn die Legierung durch Ggw. von mehr Fe so hart wird, daß nicht grobe Späne, sondern feine Teile abgerissen werden, wird sie, weil nur diese sich genügend hoch erhitzen, als Zündmetall techn. brauchbar. PETERS; A. P. THOMPSON mit H. C. KREMERS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **47**, (1925) 350). — Die Zündung ist abhängig von einer Mindestmenge abgerissener Teilchen und von der mech. Energiemenge, die ihrerseits vor allem durch die Entzündungstemp. des pyrophoren Körpers, in viel geringerem Maße durch die zum Abreißen nötige mech. Arbeit und die Größe der abgerissenen Teile bedingt ist. F. FATTINGER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 469 [II]). Die kräftige und leicht erregbare Zündfähigkeit der Legierungen der Ceritmetalle mit etwa 30 °/₀ Fe beruht [nach den Unterss. von R. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **99**, (1917) 48); Näheres unter Ce und Fe in

VI, 2] auf der gleichzeitigen Ggw. von harten Kristalliten der pyrophoren Cerit-Fe-Legierungen und von weichem, leicht entzündlichem Ceritmetall. Wirksam ist allein die Reibungswärme, die zunächst das fein verteilte Ceritmetall und hierdurch dann die erst bei höherer Temp. verbrennende Legierung entzündet. Böhm (284). Die pyrophoren Eigenschaften sind einer oberflächlichen Oxd. zuzuschreiben. Solche wird auch durch Hydride, Nitride und Carbide, besonders in feuchter Luft, bewirkt. F. Fattinger (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1113). Niedere Oxyde sind die Ursache der Pyrophorität. Treibacher chem. Werke (*Franz. P.* 407117 (1909)); Fattinger (II, 470). Die oberflächliche Oxd. wirkt nur durch die Aufrauhung, sodaß die kleinen Teile leichter oder plötzlicher oder mit größerer Energie als von einer glatten Oberfläche abgerissen werden, ein Erfordernis, dem sonst die Sprödigkeit der Legierungen nachkommt. V. Samter (*Chem. Ztg.* 34, (1910) 52). — Übersichten: W. Dederichs (*Pharm. Post* **46**, (1913) 397); C. R. Böhm (*Met. Rec. a. Electroplater* **3** (8. Jan.); *J. Franklin Inst.* **183**, (1917) 369).

β) **Andere pyrophore Legierungen.** — Solche mit B [S. 554] werden mit steigender Menge B härter. Die Pyrophorität sinkt über 8 % Bor. Lucium-Werk. — Bei den Ce-Sn-Legierungen (mit 6.5 % La, Di und etwas Fe) [S. 554] liegt das Optimum der Pyrophorität beim Maxmium der Härte (6 nach Moss) und der Luftunbeständigkeit bei Ce_2Sn. Vogel. — Ce-freies Mischmetall, das bei der Darst. [S. 550] stets viel Fe aufnimmt, ist auf frischem Bruch zinnweiß; weder hämmerbar noch duktil; sehr spröde, sodaß die Härte nicht bestimmt werden konnte. Metall mit 11.8 (32) % Fe hat $D.^{15}$ 6.96; Schmp. etwa 975° (1050°); Entzündungstemp. 195° (280°). In der Leere gut haltbar. Oxd. sich an der Luft langsam und wird an der Oberfläche in einigen Stunden gelblich, in einigen Tagen stahlgrau, in 10 bis 14 graulich-weiß. Vollkommen pyrophor, bei 11.8 % Fe fast so stark wie das gewöhnliche Zündmetall (mit 30 % Fe), bei 32 % etwas weniger. Nicht erklärlich, da sonst die Pyrophorität im wesentlichen dem Ce-Fe zukommt [s. unter α)]. K. W. greift sehr wenig an, h. etwas stärker; verd. Mineralsäuren selbst in der Kälte stark. Thompson mit Kremers (349, 345, 350).

c) Kolloide Metalle.

Man reduziert sd. Lsgg. (durch Hydrazinhydrat, Ameisensäure, Formaldehyd u. a.) bei Ggw. von Gelatose (dem durch längeres Kochen mit W. erhaltenen Umwandelungsprod. des Leims oder der Gelatine). Man kann diese auch später als Schutzkolloid hinzufügen. Dann kann das Metall auch el. zerstäubt oder sonstwie kolloid gemacht werden. A. Classen (*D. R.-P.* 281305, 30. 3. 1913).

L. *Darstellung und Charakteristik der Verbindungen im allgemeinen.*

Die hier fehlenden Angaben sind, außer an den im folgenden angegebenen Stellen, in VI, 2 bei den Verbb. der einzelnen Elemente zu finden.

L¹. *Darstellung und Bildung.*

a) Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen.

a¹) **Hydride** (wohl RH_3, nicht RH_2 oder R_2H_3) entstehen leicht unter Erglühen beim Erhitzen feiner Drehspäne der Metalle (oder des Gemenges von R_2O_3 mit Mg) in trocknem H, auch in C_2H_4 oder C_2H_2. [Weiteres bei den einzelnen Elementen in VI, 2]. — Es liegen feste Lsgg. vor. — Die Aufnahmefähigkeit der Legierungen für H ändert sich mit der Natur des vorherrschenden Metalls.

Käufliches (95%ig) Cer [s. a. bei CeH_3], Cermischmetall (54% Ce) und Mn-Legierung (83.5 Ce, 7.5 Mn und 9.0 La) absorbieren H erst über 300°; kompakte Stücke nach vorherigem Schm. in der Leere schon bei Zimmertemp. mit großer Geschwindigkeit in einer Menge, die CeH_3 nahe kommt (gef. 214 ccm H auf 1 g Metall oder 1.89%, ber. 240 oder 2.11); langsamer in Ggw. geringer Mengen Nitrid, nicht in Ggw. größerer Mengen. — La-reiches Mischmetall (84% La (Pr, Nd, Y), 10.2 Ce), nimmt schon bei gewöhnlicher Temp. ohne Vorbehandlung schnell H auf in einer Menge, die der Zus. der Verb. LaH_3 nahe kommt (gef. 220.1 ccm auf 1 g Metall oder 1.94% H, ber. 242 oder 2.13), unter Aufblähen nach vorherigem bläulichen Anlaufen und unter Erwärmung (nicht Glühen), schneller nach vorherigem Schm. Die Absorptionsfähigkeit geht durch längeres Liegen verloren, erscheint wieder bei schwachem Erwärmen, verläuft weiter beim Abkühlen auf 20°, kommt im Ae.- und CO_2-Kältegemisch zum Stillstand und beginnt bei —10° von neuem. — Die Absorptionswerte für Ce und Cermischmetall bei 600° und 800° sind fast dieselben, die der Mn-Legierung nur unwesentlich kleiner, die für La-Mischmetall deutlich größer, noch beträchlicher bei 325°, 180° und 18°. — Häufig erleiden die bei höherer Temp. mit H beladenen Prodd. durch Liegen bei Zimmertemp. geringe Einbuße an Absorptionsvermögen (Alterung). Werden bei 20° gesättigte Prodd. auf höhere Temp. erhitzt, so absorbieren sie nach dem Abkühlen viel langsamer und erreichen die ersten Sättigungsgrade meist nicht wieder. — Der Dissoziationsdruck steigt bei den durch Umschm. in der Leere aktivierten Metallen bei 800° zunächst unter allmählicher Aufnahme von H (Teil I der Isotherme), bleibt dann lange unverändert (vielleicht nur nahezu) (II) und steigt schließlich wieder (III). Bei 600° und darunter bleibt praktisch nur Ast III übrig, der bei um so höherer H-Konz. aus der Abszissenachse aufsteigt, je tiefer die Temp. ist. Auf III ist die von 1 g absorbierte H-Menge $m = K_1 + K_2 \sqrt{p}$, wobei K_1 und K_2 von der Temp. und der Vorbehandlung (Alterung) abhängige Konstanten sind. Diese empirische Gleichung gilt bei 600° und 800° bis zu Drucken von etwa 35 mm Hg abwärts, bei tieferen Tempp. nur bis etwa 100 mm. Bei geringern Drucken ist m viel kleiner als nach der Gleichung (allmählicher Übergang von III zu II). [Folgerungen daraus unter L², a).] A. SIEVERTS u. G. MÜLLER-GOLDEGG (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 69, 70, 73, 85, 93, 94). — H aus Stahlflaschen wirkt (infolge nicht festgestellter Verunreinigungen) viel träger als der elektrol. aus verd. H_2SO_4 entwickelte. Zwischen 1100° und 1200° fällt die Absorption bei Ce und La-Mischmetall steil ab. Bei 1100° wird Sättigung nur erreicht, wenn das bei tieferen Tempp. mit H von Atm.-Druck gesättigte Metall auf 1100° erhitzt, oder wenn das fl. Metall bei 1100° sofort mit H von Atm.-Druck zur Rk. gebracht wird. Ist bei 1100° der H-Druck niedrig, so verzögert sich die Absorption stark und ergibt bei Atm.-Druck eine mehr oder weniger unvollständige Sättigung. Solche Prodd. geben beim Abpumpen den H unvollständig ab, während er gesättigten stufenweise und endlich vollkommen entzogen werden kann. Magnesiumlegierungen mit 91 bis 80% Ce nehmen nahezu so viel H wie Ce auf, außerdem Al enthaltende erheblich weniger. Die erstern H-Legierungen sind pyrophor, die letztern luftbeständig. E. ROELL (*Verhalten der Cermetalle, des Zr und Th gegen H, Dissert., Frankfurt a. M.* **1924**); A. SIEVERTS u. E. ROELL (*Z. anorg. Chem.* **146**, (1925) 151, 165). — Pr nimmt bei 600° bis 1100° etwa ebenso viel H auf wie Ce und La-Mischmetall, Nd weniger. Pr wird leichter passiv gegen H als Ce und ergibt unter 400° kein Gleichgew. A. SIEVERTS u. E. ROELL (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 261, 276).

a²) **Oxyde.** — 1. Durch Verbrennen dünner Späne der Ceritmetalle in gepreßtem O (el. Glühzündung in der kalorimetrischen Bombe) entstehen La_2O_3, CeO_2, Pr_2O_3, Nd_2O_3 im geschm. Zustande. Die Verbrennung erfolgt fast explosionsartig. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 37). Im O-Strom verbrennt Ce bei 150° bis 180° unter Sintern, La bei 440° bis 460° ohne Sintern (Mg bei 540°, feinst verteiltes Al bei 580°). W. MUTHMANN u. K. KRAFT (*Ann.* **325**, (1902) 278). — 2. Glühen der Hydroxyde ergibt Oxyde von anderem Aussehen und andrer Löslichkeit wie Glühen der Nitrate oder Oxalate. — 3. Die Oxyde Me_2O_3 werden durch Glühen der Nitrate sehr locker und porös, nicht frei von adsorbierten Gasen erhalten; aus Sulfaten [s. a. S. 405 und im Abschnitt L²., c²)] durch Glühen sehr schwierig frei von SO_3; aus Oxalaten [vgl. S. 397] am leichtesten dicht. Man verascht sie im el. geheizten Tiegelofen und glüht bei 900° bis zum gleich bleibenden Gew. W. PRANDTL (*Ber.* **55**, (1922) 693). Man fällt die Lsgg. der Doppelnitrate mit Zn, Mn, Co oder Ni mit H_2S, filtriert, befreit von übsch. H_2S, setzt die ber. Menge $(NH_4)_2C_2O_4$ zu, wäscht mehrere Male mit k. W. und glüht. F. M. JAEGER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **33**, (1914) 348). — 4. Beim Glühen des Ceritoxalat-Gemenges bildet sich zunächst weißes Carbonat, dann bei starkem graues Oxyd. Wird letzteres oder das Hydroxyd mit HNO_3 befeuchtet und vorsichtig geglüht, so entsteht braunes O-reiches Oxyd. P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 74). Größere Mengen glüht man in einer Eisenschale mit flachem Boden, die nach Scheuern mit Sand und Trocknen durch Einreiben mit Olivenöl und Erhitzen bis zum beginnenden Glühen mit einer fest haftenden Fe_3O_4-Schicht überzogen worden ist. Damit das Oxydgemenge gleichmäßig wird, schaufelt man mit einem Eisenspatel vom Boden aus gut um. Enthält nach Zerstörung der Oxalsäure und Verbrennen des C das R_2O_3 Klümpchen, so reibt man es nach dem Erkalten im Mörser fein und glüht von neuem. P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 383). Beim Verglühen der Oxalate im Pt-Tiegel werden an sich farblose Oxyde, namentlich an der Oberfläche und an den Berührungsstellen, gelb gefärbt, hauptsächlich durch Ru. C. AUER VON WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [IIᵇ] **122**, (1913) 966; *Monatsh.* **34**, (1913) 1724; *Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 68). — 5. Bildungswärme auf 1 Mol. für La_2O_3 444.7 WE., CeO_2 224.6, Pr_2O_3 412.4, Nd_2O_3 435.1; Gemenge von 40 % CeO_2 mit 60 R_2O_3 (wovon 40 Ceritoxyde, 20 Ytteritoxyde) 535.9. MUTHMANN u. WEISS (44). [S. a. die graphische Darst. als lineare Funktion der At.-Geww. bei W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **37**, (1914) 521; *Z. anorg. Chem.* **88**, (1914) 271).] Die Bildungswärme von CeO_2 ist höher als die von La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 und Sm_2O_3 (letztere anscheinend am kleinsten). C. MATIGNON (*Compt. rend.* **131**, (1900) 839). — Verss. zur Herst. plastischer M. M.: E. PODSZUS (*Koll. Z.* **20**, 65; *C.-B.* **1917**, I, 1161).

a³) **Hydroxyde.** — S. a. S. 408, 471. — 1. NH_3 gibt in den Salzlsgg. [s. a. unter 6.] Ndd., gut filtrierbar nach dem Fällen in der Hitze aus verd. Lsgg., unl. im Übsch. und in NH_4Cl [*A.T.*]; bei Ggw. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ langsam und teilweise, LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 394); bei Ggw. von Weinsäure [s. a. im Abschnitt M²., b)] [auch Citronensäure und andern Oxysäuren] in Ceritsalzlsgg. nicht, H. ROSE (*Pogg.* **59**, (1843) 102); auch nicht in Ytteritsalzlsgg., außer bei Sc in der Wärme. In der Kälte und aus konz. Lsgg. fallen mit $R(OH)_3$ basische Salze. — 2. Die Fällung durch NH_3 ist umkehrbar. Ihr Verlauf ist also abhängig von der NH_4-Salz-Konz. Ziemlich konz. neutrale Erdsalzlsg. gibt mit n. NH_3 einen kleisterartigen Nd., der sich bei gewöhnlicher Temp. in verd. Säuren oder wss. NH_4Cl langsam löst. Dagegen löst sich der Nd., den die Lsg. von 1 Mol. NH_4Cl und 1 Mol. NH_3 in 1 l bei Zimmertemp. in der neutralen gesättigten Lsg. (am besten Chlorid oder Nitrat oder vor allem Mg-Doppelnitrat) mit 1 At. Erdmetall

und 2 bis 3 Mol. NH_4 liefert, bei lebhaftem Rühren sofort wieder klar auf. Dauernde Trübung tritt erst ein, wenn die Lsg. mehr oder weniger alkal. (je nach der Natur der Erden) reagiert. Sie verstärkt sich ganz allmählich bei weiterm Zusatz des Fällungsmittels und verschwindet in dem Maße, wie NH_3 ausgetrieben wird. Durch weitere Erhöhung der Konz. an NH_4-Salz kann die Fällung noch mehr verzögert oder die NH_3-Konz. auf 2 bis 3 Mol. in 1 l gebracht werden, ohne daß der Nd. kleisterartig wird. Reine Erdchloridlsgg. geben mit der äq. Menge NH_3 kolloide Lsgg. KCl macht sie filtrierbar. Das Filtrat enthält aber kaum meßbare Mengen Erdsalz und sehr geringe an NH_3. W. Prandtl u. J. Rauchenberger (*Ber.* **53**, (1920) 844 [I]). [Weiteres s. bei der Löslichkeit der Oxyde usw. unter L², d³), sowie die untern Kurven bei W. Prandtl u. J. Rauchenberger (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 121, 123, 125, 126).] — 3. Alkalihydroxyde verhalten sich im allgemeinen wie NH_3. Doch löst sich $La(OH)_3$ in Alkalihydroxyd, und fällt in Ggw. von Weinsäure KOH die Ytteritsalze beim Kochen, NaOH weder in der Hitze noch in der Kälte. — 4. Auch $(NH_4)_2S$ fällt $R(OH)_3$. — 5. Oxalate werden mit starker Alkalihydroxydlsg. gekocht. Fl. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 917); R. J. Meyer u. J. Sghweitzer (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 116).

6. *Kolloide* Hydroxyde entstehen durch verd. NH_3 [s. a. unter 2.] vor Abscheidung des flockigen Nd., C. Benedicks (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 733), auf diese Weise sowie durch Eintragen von R_2O_3 (Y, Er, Di, La) in $R(C_2H_3O_2)_3$ und Dialyse, M. Delafontaine (*Chem. N.* **73**, (1896) 284); in beständiger Lsg. bei der Elektrolyse der Chloridlsgg. (mit etwa 0.2 % Metall) des La, Ce, Pr, Nd und Y mit sich drehender Ag-Anode (200 mal in 1 Min.) und Hg-Kathode sofort aus den zunächst gebildeten Amalgamen. Th. P. Mc Cutcheon jr., auch mit E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1449, 1461).

a⁴) **Höhere Oxyde.** — Über CeO_2, aq. s. S. 437. — 1. Aus viel übsch. H_2O_2 enthaltenden Nitrat- oder Sulfatlsgg. fällt NH_3 (frisch über $Ba(OH)_2$ dest.) Verbb. R_4O_9, aq. von La, Di, Sm und Y, Er_2O_5, CeO_3 als gallertartige Ndd., die (mit W. durch Dekantieren unter Vermeidung von Erwärmung gewaschen) nach einigen Min. O in zahlreichen Blasen entw. P. T. Cleve (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) Nr. 1 u. 3; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 55). — 2. KOH fällt in Ggw. von H_2O_2 weiße Gallerten von $R(O_2H)(OH)_2$. P. Meliokff u. L. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 71); P. Melikoff u. B. Klimenko (*J. russ. phys. Ges.* **33**, (1901) 663). — 3. Na_2O_2 in Eiswasser-Lsg. gibt mit Ceritsalzlsgg. Hydroxyd-Ndd., die beim Erwärmen der Lsg. stürmisch O entw. Bei dem Nd. aus *Di-La-Salz*-Lsgg. ist die Entw. noch kräftiger als bei dem aus Ce^{III}-Lsgg. Diese bei 120° getrockneten Hydroxyde sind bläulichweiß und haben viel CO_2 aufgenommen, das sie erst bei starkem Glühen abgeben. Der O wird ziemlich lange zurückgehalten (z. B. in 0.635 g Oxyden nach dem Trocknen bei 135° noch 0.0096 g O, bei 500° 0.0009 g). Bei 400° dunkelbraun bis braunschwarz, wohl durch B. von Didymperoxyd oder vielmehr Pr_4O_7. Über dem Gebläse entstehen die grauen Verbb. R_2O_3 ohne eine Spur von CO_2 und übsch. O. In *Di-Ce-La-Salz*-Lsgg. gibt Na_2O_2 einen Nd., der beim Fällen in der Kälte mehr O enthält als in der Hitze. Die bei 400° auftretende, von Pr_4O_7 herrührende Braunfärbung verschwindet bei höchster Weißglut und langer Dauer nicht. Dabei ist der Gehalt an übsch. O größer, wenn im Porzellantiegel als wenn im Pt-Tiegel geglüht wird. Das stark geglühte Gemisch wird dunkler mit abnehmendem Ce-Gehalt (Zunahme des Pr_4O_7). Es löst sich nicht in k. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$-H_2SO_4-Lsg. P. Mengel (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 74, 73).

b) Stickstoffverbindungen.

b¹) **Stickstoff allein.** — 1. *Nitride* entstehen aus Ceritmetallen (aus den Oxyden durch Mg red.) und N unmittelbar und schnell, H. Moissan (*Compt. rend.* **131**, (1900) 595), C. Matignon (*Compt. rend.* **131**, (1900) 837); aus

den Oxyden durch gleichzeitige Einw. von N (Geschwindigkeit 10 l/Stde.) und Red.-Mitteln (Kienruß) bei etwa 1200° (unter der Red.-Temp.) (im Schiffchen im Porzellanrohr mit el. Widerstandheizung); von Ce, Di, Y, Yb nur in Spuren. Bei höherer Temp. bildet sich gleichzeitig Carbid. L. SITTIG (*Dissert.*, *Berlin* **1922**); E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 293, 320). Aus den Carbiden durch NH_3 bei 1200° (Nd, Pr). H. MOISSAN (*Compt. rend.* **131**, (1900) 865). Als rotbraunes Nebenprod., das an der Luft sehr schnell zerfällt und sehr viel NH_3 entw., bei Elektrolyse der Lsg. von wenig R_2O_3 in geschm. Ceritfluorid mit hoher Spannung. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit J. SCHEIDEMANDEL (*Ann.* **355**, (1907) 128). — 2. *Azide* werden erhalten durch Lösen von $R(OH)_3$ in HN_3 und Verdunsten oder durch Fällen der Erdsalzlsgg. mit NaN_3. Fest sind nur basische (des La, Ce, Di, Y) mit $2N_3$ auf 1 At. R bekannt. TH. CURTIUS u. A. DARAPSKY (*J. prakt. Chem.* [2] **61**, (1900) 413). [S. a. unter M^2, b).]

b²) **Nitrite und Nitrate.** — 1. *Nitrite* entstehen durch doppelte Umsetzung der Sulfate mit $Ba(NO_2)_2$. Auch basische sind bekannt [vgl. S. 512]. — 2. Doppelnitrite sind dargestellt. Die der Alkalimetalle und des Pt geben Dreifachnitrite nur mit Ni, Co, Cu. Die des Co haben den Komplex $[Co(NO_2)_6]$. [Weiteres bei den entsprechenden Verbb. des Ce.] V. CUTTICA u. F. GALLO (*Gazz. chim. ital.* **53**, (1923) 374). — 3. *Nitrate* bilden sich beim Lösen von Oxyden oder Hydroxyden in HNO_3 [*A. T.*]. [Vgl. S. 432.] Mäßig verd. HNO_3 löst aus dem durch Glühen der Oxalate erhaltenen Ceritoxydgemenge nur das meiste La und Di, AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, (1884) 508); falls nicht sehr viel Ce zugegen ist. P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 382). Man kocht die Oxalate mit KOH unter Zusatz von H_2O_2, saugt den gelben kristallinischen Nd. ab, wäscht, trocknet bei 120° und löst in konz. HNO_3. R. J. MEYER u. E. MARCKWALD (*Ber.* **33**, (1900) 3003). — 4. Man kocht die Oxalate anhaltend mit konz. HNO_3 [bis die zunächst entstehenden Nitratoxalate zerfallen sind]. DEBRAY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 828; *Ber.* **16** (1883) 1096). Bei 100° getrocknete Ceritoxalate lösen sich sehr leicht in übsch. w. HNO_3, D. 1.40; Ce^{IV} als Ce^{III}. SCHOTTLÄNDER (379). Soll Ce^{IV} in Lsg. gehen, so trägt man die Oxalate langsam in die doppelte Menge HNO_3, D. 1.4, ein und erhitzt zum Sieden bis zur Beendigung der Gasentw. unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen rauchender HNO_3. R. J. MEYER u. E. MARCKWALD (*Ber.* **33**, (1900) 3003). Die Zers. erfolgt schneller schon bei Wasserbadtemp., wenn man die rauchende HNO_3 überwiegen läßt. E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 309). — 5. Man oxd. bei Ggw. von HNO_3 die Oxalsäure an einer platinierten Platinanode. V. BORELLI (*Annuario soc. chim. Milano* **1908**, 112). Man kocht mit HNO_3 und einigen Tropfen sehr verd. $KMnO_4$-Lsg. Die Oxd. mit HNO_3 und H_2O_2 nach BORELLI ist unbequem und zu teuer. Bei der mit $KMnO_4$-Lsg. nach BORELLI begleitet das $Mn^{\cdot\cdot}$ die seltenen Erden hartnäckig. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 487). — 6. *Doppelnitrate* werden meist aus den Bestandteilen erhalten. [*A. T.*] Die mit den Alkalinitraten scheinen mit steigendem At.-Gew. von R schwieriger zu entstehen. G. JANTSCH u. S. WIGDOROW (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 221). Die mit den Ceritmetallen bilden sich leicht, zum Unterschied von Mg, Al, Zn, Co. D. MENDELEJEFF (*Ann.* **168**, (1873) 61). Siehe die für Zwecke der Trennung dargestellten des NH_4 auf S. 410, 457; des Na auf S. 411; des Mg auf S. 411, 460, 488, 505; des Mn auf S. 430, 463; des Zn auf S. 463; des Ni auf S. 508. Ebenso entstehen die des FeII: $3Fe(NO_3)_2, 2R(NO_3)_3, 24H_2O$ ($Fe(NO_3)_2$ durch Lösen von FeS in HNO_3, D. unter 1.12, Eindampfen unter 60° zur Krist.). A. J. GRANT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2653). Doppelnitrate der Ceritelemente und des Gd mit Cd, Fe^{II} oder Cu^{II} konnten nicht erhalten werden. JANTSCH (305). —

7. Doppelnitrate $R^{III}_2Me^{II}_3(NO_3)_{12}, 24H_2O$ bildet $Mg(NO_3)_2$ in zunehmender Schwierigkeit mit La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho; nicht mit Y [auch E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019)], Er, Tu, Yb, Lu und Ct. O. J. STEWART u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2607). Die Doppelnitrate der Ceritelemente mit Mg, Mn, Zn, Ni, Co entstehen aus a) saurer und b) neutraler Lsg. a) Man löst das mit wenig W. angeteigte R_2O_3 in übsch. verd. w. HNO_3, fügt auf 2 Mol. $R(NO_3)_3$ 3 Mol. $Me(NO_3)_2$ zu, dampft ein (beim Ce^{III}-Mn-Salz unter Zusatz von etwas H_2O_2, um Oxd. zu vermeiden), impft nach dem Erkalten mit wenig $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$ und krist. um unter Impfen mit dem betreffenden Salz. b) Man löst 2 Mol. $R(NO_3)_3$, $6H_2O$ und 3 Mol. $Me(NO_3)_2, 6H_6O$ in W., dampft ein und krist. aus W. um. Die Doppelnitrate des Gd lassen sich nur nach a) aus stark salpetersaurer Lsg. erhalten. Nach b) krist., selbst beim Impfen mit den gewünschten Doppelsalzen, nur die einfachen Nitrate. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 314).

c) *Schwefel- und Selenverbindungen.*

c[1]) **Sulfide.** α) R_2S_3. — Nur auf trocknem Wege zu erhalten. — 1. Aus den Metallen im S-Dampf. MOSANDER. — 2. Aus hoch erhitztem Oxyd im H_2S-Strom, DIDIER (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1462), stets O-haltig. W. MUTHMANN u. L. STÜTZEL (*Ber.* **42**, (1899) 3413); nicht, wenn das Metall mit S gemengt wird. H. HOLM (*Beiträge z. Kenntnis des Cers, Dissert., München* **1902**, 17). — 3. CS_2-Dampf wird über glühendes Oxyd geleitet, BERINGER (*Ann.* **42**, (1842) 134), mit Hilfe von H, MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 159; OEUVRES **1**, 320), von CO_2. W. FR. SMITH (*Über Di u. La, Dissert., Göttingen* **1876**); F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 359). — 4. Aus Sulfaten und trocknem H_2S bei beginnender Rotglut äußerst bequem und vollständig, L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 35), W. MUTHMANN u. L. STÜTZEL (*Ber.* **32**, (1899) 3413), HOLM (13), H. ERDMANN u. FR. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 215), W. BILTZ (*Ber.* **41**, (1908) 3341; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 431 [II]); bei lebhafter Rotglut. J. STERBA (*Ann. Chim. Phys.* [8] **2**, (1904) 193). — 5. Alkaliceritdoppelsulfate werden mit C geschm. Red. unvollständig, am besten bei einstündigem Erhitzen mit mäßigem C-Übsch. PH. E. BROWNING u. PH. L. BLUMENTHAL (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **32**, (1911) 164; *Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 358). — 6. Aus den Carbiden und S (oder H_2S) entsteht Ce_2S_3, nicht La_2S_3 beim Erweichen des Glases. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, (1896) 357; **123**, (1896) 148; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1294).

β) Die *Disulfide* RS_2 sind aus den Sulfaten von La, Ce und Pr durch H_2S dargestellt worden. Es ist Neigung zur B. von R_2O_2S vorhanden, namentlich bei Pr. Die Darst. von PrS_2 gelingt nur in Ggw. von etwas Ce. W. BILTZ (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 668; II). STERBA konnte CeS_2 nicht erhalten.

c[2]) **Sulfite.** $R_2(SO_3)_3, xH_2O$. — 1. Aus Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten und wss. SO_2. [Näheres s. S. 464 und in VI, 2.] — 2. Aus einigen Nitratslsgg. durch SO_2, H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 229); aus Erdmetallsalzlsgg. durch konz. Alkalisulfitlsg., namentlich beim Erwärmen. N. J. BERLIN (*Pogg.* **43**, (1838) 108); P. BERTHIER (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 68). [S. a. unter M², c).] Die durch K_2SO_3 aus verd. sd. schwach sauren Ytteritchloridlsgg. fallenden Sulfite sind gut filtrierende Ndd. J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2643). [S. a. S. 520.] — 3. *Doppelsulfite* aus der Lsg. von $R_2(SO_3)_3$, die $R(HSO_3)_3$ enthält, durch Alkalisulfit

oder aus der mit Alkalisulfit versetzten Nitrat- oder Chloridlsg. beim Einleiten von SO_2. [S. a. namentlich beim Ce in VI, 2.] V. CUTTICA (*Gazz. chim. ital.* **53**, (1923) 769). — 4. Doppelsulfite sind z. B. mit UO_2 und mit Cu aus $R_2(SO_3)_3$ und Me SO_4 darstellbar, mit Mo nicht einheitlich. G. CANNERI u. L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 440).

c[3]) **Sulfate.** α) *Normale.* $R_2(SO_4)_3, xH_2O$. — 1. Aus den Oxyden, Hydroxyden, Nitraten, Carbonaten, Oxalaten usw. durch H_2SO_4. [S. dazu S. 397, 403 und an andern Stellen der vorhergehenden Abschnitte.] Aus R_2O_3 (La, Pr, Nd, Sm) wasserfrei durch allmähliches Erhitzen mit einem geringen Übsch. an H_2SO_4 auf Dunkelrotglut. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **142**, (1906) 276). Das Oxalat verlangt eine um so stärkere H_2SO_4, je weniger dissoziiert es ist. Bei La und Y genügt 6 n., bei Sm, Gd, Er nicht. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 182). [S. a. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 394).] Man macht das Oxalat mit einem geringen Übsch. an konz. H_2SO_4 zu einer Paste an und glüht den Übsch. fort. Das Verf. befriedigt mehr als das Lösen des durch Verglühen erhaltenen Oxyds in k. verd. H_2SO_4. E. W. ENGLE u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 54). — 2. Säurefrei: Man verglüht das Oxalat, löst in möglichst wenig HCl, verd. etwas, setzt wenig mehr als die ber. Menge H_2SO_4 zu, gießt in stark übsch. 95 %ig. A., wäscht mit A., entwässert bei 280° bis 300°, löst in eiskaltem W., scheidet durch starkes Eindampfen im sd. Wssb. das kristsch. wasserfreie Sulfat ab, filtriert, wäscht mit kleinen Mengen sd. W. säurefrei und läßt 1 Tag über H_2SO_4 stehen. P. H. M. P. BRINTON u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1447). Beim Sc läßt man die schwach schwefelsaure Lsg. des Oxyds krist. und erhitzt im el. Ofen auf 400°. Sonst (wasserhaltig) versetzt man neutrale Nitratlsg. mit der ber. Menge H_2SO_4, fügt so viel abs. A. zu, daß das Sulfat möglichst vollkommen krist., saugt ab und wäscht mit A. Reagiert die Lsg. einer Probe sauer auf Methylorange, so krist. man aus W. um. E. BODLAENDER (*Beiträge z. Systematik d. selt. Erden, Dissert., Berlin* **1915**, 13). — 3. Zur Reinigung der Rohsulfate stellt man bei tiefer Temp. metastabile (übersättigte) Lsgg. her und scheidet über 50° wasserfreies oder beinahe wasserfreies Sulfat ab. Die h. abgezogene Mutterlauge wird zur Herst. neuer übersättigter Lsgg. benutzt. GES. F. VERWERT. CHEM. PRODD. (*D. R.-P.* 340457, 29. 1. 1919).

β) *Saure Sulfate* der dreiwertigen Elemente (besonders Ce, Pr und Nd) oder *Erdschwefelsäuren.* — Aus den Lsgg. der fein zerriebenen normalen Sulfate in h. konz. H_2SO_4. Die übsch. freie H_2SO_4 kann unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers. der Salze abgetrieben werden. — 1. Man löst das normale wasserfreie Sulfat in einer möglichst geringen Menge Eiswasser, versetzt mit einer großen Menge konz. H_2SO_4, wodurch sich gewöhnlich sofort Nadeln des sauren Salzes ausscheiden, erhitzt, um das zuweilen noch beigemengte fein verteilte Hydrat des normalen Salzes (leicht) in das saure Sulfat überzuführen, das ll. in überschüssiger h. H_2SO_4, besonders in nicht höchst konz. ist, dampft gegebenfalls weiter ein, wodurch sich das saure Sulfat schon in der Wärme teilweise ausscheidet, und läßt erkalten. — 2. In k. W. wl. Sulfate digeriert man wasserhaltig mit konz. H_2SO_4, bis sie zum größten Teil in saure Sulfate übergegangen sind, gießt die h. Lsg. vom Bodensatze größtenteils ab, tropft zum Rückstand unter Rühren W., bis sich in dem sd. Gemisch alles klar löst, gießt sofort die früher abgegossene noch h. Mutterlauge zu und läßt erkalten. Weniger vorteilhaft ist es, allgemein das fein zerriebene normale Erdsulfat mit h. konz. H_2SO_4 längere Zeit zu digerieren, absetzen zu lassen und die h. klare Lsg. abzugießen. — Man gibt den nach (1) oder (2) er-

haltenen Kristallnadelbrei auf eine sehr fein durchlochte Platinplatte, wäscht mit H_2SO_4 nach, saugt schnell ab und erhitzt sofort auf 130° in der höchsten mit der Sprengel-Pumpe zu erreichenden Luftverdünnung. [Apparatur im Original.] B. BRAUNER u. J. PICEK (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 326). Die erste Mitteilung von der Methode wurde (*a. a. O.*, 324) am 3. Jan. 1902 auf der Naturforscherversammlung in St. Petersburg gemacht.

γ) *Doppelsulfate.* — 1. Des Hydrazins, meist $(N_2H_5)R(SO_4)_2$, $1^1/_2$ H_2O. Man löst R_2O_3 in möglichst wenig HNO_3, kühlt mit Eis, tropft konz. H_2SO_4 in kleinem Übsch. zu, vervollständigt die Abscheidung des Sulfats durch A., saugt scharf ab, entwässert vorsichtig über freier Flamme, löst in möglichst wenig Eiswasser, versetzt mit einer Lsg. von etwas mehr als 3 Mol. $(N_2H_5)_2SO_4$ und erhitzt. Bei Ggw. freier Säure fällt wl. $N_2H_5HSO_4$ mit. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 16); R. J. MEYER und U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 6). — 2. Alkalidoppelsulfate aus den Bestandteilen, wobei $R_2(SO_4)_3$ auch aus andern Erdmetallsalzen und Alkalisulfat erhalten werden kann. [Weiteres auf S. 414 ff., 466, 491.] Alaune müßten nach Analogieschlüssen bestehen, L. MARINO (*Gazz. chim. ital.* **35**, (1905) II, 341); konnten (von La) nicht dargestellt werden. CH. BASKERVILLE u. E. G. MOSS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 67).

c[4]) **Thiosulfate.** — 1. Kochen der Sulfitlsgg. mit S [S. 466]. — 2. Kochen der Erdmetallsalzlsgg. mit $Na_2S_2O_3$ ergibt Ndd. [basische Thiosulfate, s. a. S. 520] nur bei Ce^{IV} und Sc.

c[5]) **Selenite.** — S. im Abschnitt L², d²).

d) Halogenverbindungen.

d[1]) **Fluoride.** RFl_3. α) *Wasserhaltig.* — 1. Lösen der Oxyde, Hydroxyde, Sulfide, Carbonate in HFl. — 2. Aus Oxyden [auch Carbonaten, J. DEHNICKE (*Dissert., Berlin* **1904**, 16)] durch H_2SiFl_6. — 3. Aus neutralen oder sauren (konz.) Salzlsgg. durch HFl oder Alkalifluoride als wl. Ndd., CLEVE, JOLIN [s. a. im Abschnitt M², c)], bei großem Übsch. an HFl fast vollständig. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 142). [Die schleimigen Ndd. der Ceritfluoride werden beim Stehen oder Erwärmen teilweise kristsch.] Die Ndd. haben $^1/_2$ Mol. H_2O, P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, Nr. 7, (1874) 10; *Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **35**, (1878) Nr. 5, 11; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, (1878), S. JOLIN (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 14; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 533); sind bei Nd, Pr, Gd wasserfrei. POPOVICI (*Ber.* **41**, (1908) 634). Man gibt zu der h. Chloridlsg. (aus dem bei der $Th(NO_3)_4$-Darst. aus Monazit als Rückstand erhaltenen Oxydgemenge mit etwa 45 % Ce, 20 La, 20 Di, 15 Sm, Gd, Y und Er nach Glühen mit C, Lösen in HCl, Oxd. mit Br und Einblasen von NH_3 mit überhitztem W.-Dampf) im säurefesten Tongefäß unter stetem Rühren SiO_2-freie HFl in dünnem Strahl, läßt den Nd. in der Wärme sich absetzen, dekantiert, rührt den Nd. mit W. auf, wiederholt Absetzen und Dekantieren zweimal und trocknet auf dem Wssb. zur hornartigen M. ein. J. SCHEIDEMANDEL (*Dissert., München* **1905**, 40); W. MUTHMANN u. L. WEISS mit J. SCHEIDEMANDEL (*Ann.* **355**, (1907) 130). Man wäscht den Nd. [der ähnlich wie vorher erhalten wurde], nachdem die Fl. möglichst abgehebert ist, zweimal mit h. W. und mehrmals mit 95%ig. A., wobei man den Nd. nach jedem Waschen sich nur wenige Minuten absetzen läßt, zentrifugiert, fügt abs. A. hinzu, verdampft, ohne vorher zu dekantieren, zur Trockne und trocknet bei 100°. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 70; *Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 541). — Sulfate (bis 20 %), die die Fluoride hygroskopisch und zur Verw. für Bogenlichtkohlen ungeeignet machen, werden entfernt durch Erhitzen mit NaFl über 500°, wonach Na_2SO_4 aus-

gezogen wird. D. BURNS für NATIONAL CARBON Co. (*Am. P.* 1272375, 19. 9. 1914; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 581; *Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 262). — 4. Man fällt mit der Lsg. von Erdalkalifluoriden, $MgFl_2$ oder $AlFl_3$ und beschleunigt die Abscheidung durch NaCl. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 284889, 2. 4. 1913). [Auch O. DIETSCHE für diese Firma (*Am. P.* 1371741, 20. 3. 1914).] Bei geringerem Säuregehalt der Lsg. und kürzerer Dauer der Einw., namentlich auch in Ggw. org. Säuren (wie Oxalsäure), entstehen *Doppelfluoride*. GEBR. SIEMENS & Co. (*Zus.-P.* 286018, 18. 5. 1913; 286019, 17. 7, 1913). [Näheres und Weiteres s. S. 396.] — 5. Aus Salzlsgg. durch H_2SiFl_6. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, (1859) 274); F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 358). Das im Anfang etwa vorhandene $R_2(SiFl_6)_3$ wird mehr oder weniger schnell hydrolysiert. A. WASSJUCHNOW (*Dissert., Berlin* **1912**, 21).

β) *Wasserfrei.* — 1. Aus den wasserhaltigen bei 200° bis 300°. SCHEIDEMANDEL; HIRSCH. — 2. Man erhitzt die festen wasserfreien oder -haltigen oder die gel. Chloride mit Alkalifluoriden über den Sdp. des Lösungsmittels bei Atm.-Druck (auf Rotglut oder niedrigere Temp.), gegebenenfalls unter Druck. Statt schleimiger Verbb. entstehen solche von ziemlich hoher D., die sich leicht auswaschen lassen. Beispiel: 25 T. wasserfreie Edelerdchloride werden mit 12.7 T. NaFl in einem Tiegel auf Rotglut gebracht. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 310305, 17. 5. 1914). — 3. Erze und $SiFl_4$. [S. Nachtrag.]

γ) *Doppelfluoride* bildet nur Sc. Die Verbb. Me_3ScFl_6 krist. aus den Lsgg. von $ScFl_3$ in wss. NH_4Fl oder KFl; die Na-Verb. fällt als Nd. aus $ScCl_3$ durch NaFl. A. WASSJUCHNOW (*Dissert., Berlin* **1912**, 28).

d²) **Chloride.** RCl_3. Vereinzelt bestehen auch Verbb. RCl_2. [S. unter M², c).] — α) *Wasserhaltig.* RCl_3, 6 oder 7 ($7^1/_2$?) H_2O. — 1. Lösen der Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in HCl und Krist. [*A. T.*]. Man dampft die Lsg. der Oxyde in HCl zur Krist., kühlt in Eis, sättigt mit HCl-Gas, saugt ab, wäscht mit HCl, die mit dem Gas gesättigt ist, krist., wenn nötig, noch einmal und trocknet im Vakuumexsikkator, der gleichzeitig H_2SO_4 und NaOH enthält, unter häufigem Durchrühren. Bei genügender Vorsicht geht von den 6 Mol. Krist.-H_2O nichts fort. M. D. WILLIAMS, H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 297). Viel CeO_2 enthaltende Gemische löst man in konz. H_2SO_4, reduziert mit A., digeriert tagelang mit Na_2CO_3-Lsg., wäscht sehr sorgfältig und löst in HCl. Umständlich. Besser werden die Carbide benutzt [Darst. 5.]. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 261). [Die anhaftende übsch. HCl ist schwierig zu entfernen. Deshalb besser Darst. 2.] — 2. Für die Darst. sind Lsgg. in alkoh. HCl denen in wss. vorzuziehen, weil sie bei geeigneter Konz. sofort krist. Die Chloride enthalten Krist.-A. Ihre konz. Lsg. scheidet durch etwas W. die Hydrate ab. R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 2622). So erhält man die Chloride leicht säurefrei. Man löst die durch Verglühen der frisch gefällten Oxalate erhaltenen Oyde [Ausnahmen s. unten] in alkoh. HCl [mit HCl gesättigtem A., A. AUFRECHT (*Die Lichtabsorpt. von Praseodymsalz-Lsgg., Dissert., Berlin* **1904**, 48)], filtriert durch Asbest, versetzt mit wenigen Tropfen W., kühlt, wenn nötig, in Eis, fällt bei beginnender Trübung mit abs. trocknem Ae., E. BODLAENDER (*Beiträge z. Systematik der selt. Erden, Dissert., Berlin* **1915**, 12) [kühlt in einer Kältemischung, MEYER u. KOSS, von etwa —15°, AUFRECHT], dekantiert mehrere Male mit abs. Ae., saugt ab, wäscht mit Ae., löst in neutralem abs. A., fügt einige Tropfen W. zu, kühlt in Eis, fällt mit abs. trocknem Ae., saugt ab und

wäscht einmal mit Ae. So wird auch Anziehen von Feuchtigkeit beim Absaugen vermieden. AUFRECHT; BODLAENDER. Beim Ce ist das $Ce_2(CO_3)_3$ zu verwenden. MEYER u. KOSS (2625); BODLAENDER. Pr_4O_7 muß längere Zeit gekocht, MEYER u. KOSS (2624), durch H red. werden. Die Ytteritoxyde löst man auf dem Wssb. in halb konz., halb verd. HCl, dampft unter ständigem Rühren zur Krist. ein, löst in abs. neutralem A. und fährt wie oben fort. $ScCl_3$ kann so nicht dargestellt werden. BODLAENDER. [Darst. von $LaCl_3$, $7H_2O$ nach AUFRECHT s. in VI. 2.] Aus der konz. Lsg. der Oxyde in alkoh. HCl krist. auf Zusatz von etwas W. $DiCl_3$, $6H_2O$ fast quantitativ, $LaCl_3$, $7^1/_2H_2O$ erst nach Einstellen in eine Kältemischung oder Eiswasser teilweise; $CeCl_3$, $7^1/_2H_2O$ nimmt eine Mittelstellung ein. MEYER u. KOSS. — 3. Einleiten von HCl-Gas in die gekühlte Chloridlsg. [Näheres S. 521.] Wss. HCl fällt (aus der Nitratlsg.) Oxychloride. [S. unter Ce in VI, 2.] — 4. Aus den Bromaten (den ll. der Y-Gruppe) durch $BaCl_2$ in konz. Lsgg. E. W. ENGLE u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 58). – 5. Aus den Carbiden und HCl bequem und mit guten Ergebnissen, wenn Rohoxyde mit viel CeO_2 oder phosphathaltige Rückstände von der Darst. von Th $(NO_3)_4$ vorliegen. Man behandelt die Carbide [s. unter f[1])] mit möglichst wenig HCl, wobei Gase (überwiegend C_2H_2 neben C_2H_4) sowie geringe Mengen fl. und fester Kohlenwasserstoffe entstehen, filtriert vom Graphit ab und reinigt von Fe durch Oxd. mit Bromwasser, vorsichtiges Neutral. mit NH_3 und Einblasen von sehr verd. fein verteiltem wss. NH_3 mit Hilfe eines Dampfstroms. MUTHMANN, HOFER u. WEISS (262).

β) *Wasserfrei.* — 1. Die Metalle werden im Cl-, zuweilen im HCl-Strom [*A. T.*], Ceritmetalle in CH_3Cl [s. a. unter Ce]., W. MUTHMANN u. K. KRAFT (*Ann.* **325**, (1902) 277), erhitzt. Das sind natürlich nur B.-Weisen, weil die Metalle erst aus den Chloriden dargestellt werden. C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 364). Vgl. a. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 547 [II]) und bei den einzelnen Elementen in VI, 2.

2. Aus den Oxyden durch trocknes Cl in Ggw. eines Red.-Mittels, z. B. CO im Kohleschiffchen, DIDIER (*Compt. rend.* **101**, (1885) 882), wobei die Rk. ziemlich träge ist, MUTHMANN u. STÜTZEL; auch durch Cl allein (teilweise). BERINGER (*Ann.* **42**, (1842) 134). Verunreinigung durch Oxychloride ist auch im ersteren Falle möglich. MATIGNON. Man leitet ein Gemenge von Cl und im wesentlichen H-freiem Generatorgas über die erhitzten Oxyde, Hydroxyde oder Oxalate. W. HEAP u. E. NEWBERY (*Am. P.* 1331 257, erteilt 17. 2. 1920). Das Chlorid muß flüchtig sein. MATIGNON. Die Einw. von Cl auf $R_2O_3 + C$ erfordert sehr hohe Tempp. MUTHMANN u. STÜTZEL. — 3. Aus den Oxyden durch trocknen HCl bei mehr oder wenig hoher Temp. H. HOLM (*Beiträge z. Kenntnis des Cers, Dissert., München* **1902**, 19). Aus dem hoch erhitzten Oxyd entsteht Chlorid z. B. bei Nd, bei Sm ein Gemenge mit SmOCl. MATIGNON (385). Ein Red.-Mittel muß zugegen sein. Man leitet trocknen HCl bei voller Weißglut über die im C-Rohr befindlichen Oxyde, wobei die normalen Chloride sublimieren. Das C-Rohr besteht aus zwei mit den verengten Enden schwalbenschwanzartig aneinander geschobenen Stücken, die aus Bogenlichtkohlen ausgebohrt sind. Es wird in ein Porzellanrohr eingeschoben und vor dem Anbacken an ihm durch dünne Kohlenschichten geschützt, die aus vorher an einigen Stellen herumgeschlungenen dünnen Baumwollfäden entstehen. Die Rk. beginnt bei lebhafter Rotglut und liefert neben den Chloriden, die von der vorderen Hälfte des Rohrs in die hintere sublimieren und sich dort zum größeren Teil als geschm. kristsch. Kruste, zum kleineren als feines amorphes Pulver sammeln, ein Gemenge von CO und H_2. Im vorderen Teil des C-Rohrs bleibt ein Gemisch von Oxychloriden und Oxyden, oft von sehr viel anderm At.-Gew. wie das Ausgangsgut, zurück. O. PETTERSSON (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 3; *Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**, II, Nr. 1, (1895) 3). — 4. Ein Gemisch von R_2O_3 mit

etwas übsch. NH_4Cl wird allmählich in einen rotglühenden Tiegel eingetragen. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 446).

5. Man erhitzt die Oxyde [Sc_2O_3, BODLAENDER (12)] in S_2Cl_2-Dampf, W. Br. HICKS (*Thesis, Philadelphia* **1911**, 4; *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1492), in SCl_2 oder (was im Dampfzustand dasselbe ist) einem Gemenge von S_2Cl_2 und Cl, wobei RCl_3 zurückbleibt, während Verunreinigungen (aus Mineralien) sich verflüchtigen. Im allgemeinen wird die Temp. von 390°, wobei Rk. und damit Erglühen eintritt, in 1½ Stdn. auf etwa 650° erhöht, dann 4 Stdn. oder mehr nahe 780° erhitzt. BOURION (II, 567). Die M. wird pastig, und es bildet sich Oxychlorid, sowohl wegen der stark exothermischen Rk. (122.4 WE.) als auch durch die Einw. des Cl auf die Oxyde. Dem Übelstand ist durch Verw. von S_2Cl_2 allein abzuhelfen (74.4 WE.) Die Anordnung ist dann außerdem einfacher und erfordert weniger Überwachung. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 49 [III]). Statt der Oxyde sind auch die Carbonate, Oxalate und Sulfate brauchbar. [Vgl. a. unter $CeCl_3$.] Die Rk. mit den Oxyden beginnt bei 250° und muß bei um so höherer Temp. vollendet werden, je schwerer schmelzbar das Chlorid ist. Man steigert zunächst unter Anw. von wenig S_2Cl_2 die Temp. langsam (in 2¼ Stdn.) von 250° auf 500°, hält sie zur Beendigung der Rk. 1 bis 2 Stdn. 50° bis 100° unter dem Schmp. des Chlorids, schm. schließlich und läßt in trocknem HCl erkalten. Das Verf. liefert ausgezeichnete Ergebnisse und gibt in 4 Stdn. etwa 100 g Chlorid. BOURION (III, 63). Die Rk. beginnt im strömenden S_2Cl_2 bei La, Pr und Nd unter deutlicher Rotglut und geht sehr schnell zu Ende, wobei die Temp. auf 1000° steigt. Im Quarzrohr können 10 g Oxyd in 30 Min. umgewandelt werden. Zu Ende verdichtet sich unverbrauchtes S_2Cl_2 in den Vorlagen. Die Erdmetallchloride sublimieren nicht. Ihr Schmelzkuchen löst sich beim Abkühlen von selbst von der Quarzwand. A. VOIGT u. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 284). — 6. Aus den Oxyden durch PCl_5 beim Erhitzen im geschlossenen Rohr. Durch P verunreinigt. MATIGNON. — 7. Aus den Oxyden [Ce] durch CCl_4 im N- oder CO_2- (vorteihafter vielleicht Cl-) Strom im Glaserschen Ofen. L. MEYER mit R. WILKENS (*Ber.* **20**, (1887) 682). Die Oxyde liefern, wenn man sie in einem, im böhmischen Glasrohr liegenden Schiffchen nach dem Verdrängen der Luft durch CCl_4 allmählich unter fortgesetztem Durchleiten von CCl_4 erhitzt, $LaCl_3$ bei 330°, $CeCl_3$ bei 350°, $PrCl_3$ bei 250°, $NdCl_3$ bei 320°, $SmCl_3$ bei 250°. P. CAMBOULIVES (*Compt. rend.* **150**, (1910) 175). Die Rk. verläuft träge. MUTHMANN u. STÜTZEL. $CHCl_3$ ist ungeeignet, weil das entstehende W. einen Teil des Chlorids zers. MEYER. — 8. $COCl_2$ wird langsam durch ein Jenaer Glasrohr geleitet und La_2O_3, Ce_2O_3, Y_2O_3 auf 600° erhitzt; ZrO_2 auf 400°, ThO_2 auf 650°, Ta_2O_5 auf 400°. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **152**, (1911) 88). Man läßt $COCl_2$ (oder CO bzw. Generatorgas und Cl, die über Tierkohle gegangen sind) bei 650° auf die Oxyde, Carbonate oder Oxalate wirken. W. HEAP u. E. NEWBERY (*Engl. P.* 130626, 29. 1. 1918; 131029, 2. 4. 1918).

9. Erdsulfid wird in trocknem Cl erhitzt [s. unter $CeCl_3$], MOSANDER; wobei die Rk. zu heftig ist; in trocknem HCl bei beginnender Rotglut. R_2S_3 ist aus dem Sulfat dargestellt [S. 564] und H_2S durch CO_2 verdrängt. STÜTZEL; MUTHMANN u. STÜTZEL. Oxysulfide dürfen nicht zugegen sein. MATIGNON. Die Sulfate liefern O-haltige Prodd. MUTHMANN u. STÜTZEL. — 10. Aus Carbid und Cl unter Erglühen. MOISSAN. Man leitet über Carbid (10 bis 20 g) einen schnellen Strom von trocknem HCl bei heller Rotglut. Schnellstes Verf. zur Darst. der neutralen Chloride. Umdest. oder Fraktionieren im Pt-Ir-Rohr im Gebläseofen oder durch el. Erhitzung. Die erste Darst. kann nicht in diesem Rohr erfolgen, weil die seltenen Erdmetalle sich mit Pt-Ir legieren. O. PETTERSSON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**,

II. Nr. 1, (1895) 14; *Ber.* **28**, (1895) 2422). Das Chlorid muß flüchtig sein, MATIGNON; sonst in beiden Fällen stark mit C verunreinigt. HIRSCH. — 11. Oxalat wird in Cl geglüht. [S. unser $CeCl_3$.] Dabei entstehen O-haltige Körper. MUTHMANN u. STÜTZEL.

12. bis 17. — Entwässerung der Hydrate, die beim bloßen Erhitzen in Oxychloride und Oxyde übergehen. [Weiteres als das folgende namentlich bei $LaCl_3$ und $CeCl_3$ in VI, 2.] — 12. Erhitzen in HCl-Gas, MOSANDER (*J. prakt. Chem.* **30**, (1842) 272), bei möglichst niedriger Temp. und, wenn das Chlorid viel H_2O enthält, allmählich. Für die Darst. größerer Mengen YCl_3 und $YbCl_3$ zu langsam. MATIGNON. — 13. Behandelt man die Oxyde mit konz. HCl, dampft zur Trockne, fügt von neuem HCl zu und wiederholt das Verf. mehrmals, so erhält man ein niedriges Hydrat. Bei der Entfernung der letzten Mol. H_2O leisten gewisse Chloride der Metalloide, besonders das S und P, gute Dienste. Auch Überleiten von trocknem HCl [s. unter 12.] führt zum Ziele. Zers. man die Carbide durch alkoh. HCl, so ist die Lsg. wegen ihrer Dickfl. schwierig von dem immer vorhandenen Graphit abzufiltrieren. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 65; *Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 541). — 14. Man verdunstet die Chloridlsg. mit NH_4Cl zur Trockne und glüht, HERMANN (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 399), HILLEBRAND u. NORTON (*Pogg.* **156**, (1875) 467), trocknet das Gemisch mit viel NH_4Cl zunächst im Dampfbade, MUTHMANN u. STÜTZEL, erhitzt in einer Pt-Schale vorsichtig (damit nicht HCl entweicht) unter ständigem Rühren, K. KRAFT (*Unterss. über das Ce u. das La, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1903**, 6), erhitzt im HCl-Strom langsam auf Rotglut, bis sämtliches NH_4Cl vertrieben ist. C. W. BALKE für PFANNSTIEHL Co. (*Am. P.* 1289079, 20. 9. 1917). Aus Ytteritchloriden (R = 100.16) entfernt man 5 Mol. H_2O durch Erhitzen mit derselben Menge NH_4Cl auf 115°, das 6. Mol. in trocknem HCl bei 350° bis 400°. J. F. G. HICKS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1620). — 15. Man erhitzt die Hydrate oder besser das durch Eindampfen der Lsgg. bei 130° bis 140° entstehende Gemenge mit Oxychlorid im S_2Cl_2-Cl- oder S_2Cl_2-Cl-HCl-Strom. Die M. darf erst nach beendigter Rk. schm. HCl beschleunigt die Entwässerung. MATIGNON (381). [S. a. S. 487.] — 16. Entwässerung in $COCl_2$ (oder CO und Cl). HEAP u NEWBERY. — 17. Man behandelt das Chlorid-Oxychlorid-Gemisch mit A., der nur wenig W. enthalten darf, dunstet die nur Chloride enthaltende Lsg. ab und entfernt Reste org. Stoffe durch Überleiten von trockner Luft in der Hitze. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT A.-G. (*D. R.-P.* 268827, 24. 11. 1912). Die sich aus alkoh. HCl abscheidenden Ceritchloride enthalten Kristall-A., der über H_2SO_4 unvollständig, bei 100° nur unter gleichzeitigem Verlust von Cl abgegeben wird. R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 2624).

γ) *Doppelchloride.* — 1. Komplexe mit Alkalichlorid (aus den HCl-Lsgg. der Bestandteile) sind bei gewöhnlicher Temp. beständig nur für das am stärksten positive CsCl (mit La, Ce, Pr, Nd, Sm). A. WASSJUCHNOW (*Dissert., Berlin* **1912**, 33). — 2. Von den Chloroplatiniten entsteht aus den Chloriden und H_2PtCl_4 das basische $PtErCl_5, 13^1/_2H_2O$ und das normale $Pt_3La_2Cl_{12}, 18H_2O$. Die entsprechenden normalen Verbb. des La, Y und Er bilden sich aus den Sulfaten und $BaPtCl_4$. Solche Lsgg. geben bei Ce und Di die sauren Chloroplatinite $Pt_2CeCl_7, 10^1/_2H_2O$ und $Pt_2DiCl_7, 10^1/_2H_2O$. Die Mutterlauge des letzteren liefert das normale $Pt_3Di_2Cl_{12}, 18H_2O$. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **9ᵃ**, (1877) XV, 48).

δ) *Oxychloride.* — 1. Erhitzen wasserhaltiger Chloride. [*A. T.*] — 2. Erhitzen von R_2O_3 im Cl-Strom. F. FRERICHS u. F. SMITH (*Ann.* **191**, (1878) 356). — 3. Glühen von $RCl(C_2O_4)$. A. JOB (*Compt. rend.* **126**, (1898) 246).

d[3]) **Bromverbindungen.** α) *Bromide.* — 1. Wasserhaltig aus den Lsgg. der Hydroxyde in HBr. — 2. bis 5. Wasserfrei. — 2. Aus den Oxyden und Oxalaten durch HBr, der zweckmäßig, F. BOURION (*Compt. rend.* **145**, (1907) 243), etwas S_2Cl_2 enthält, bei Dunkelrotglut. — 3. Aus den Oxyden im S_2Br_2-Dampf bei 600°. BARRE (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 435). — 4. Aus R_2S_3 und HBr-Gas wie RCl_3 [S. 569]. STÜTZEL; MUTHMANN u. STÜTZEL. — 5. Carbide werden in Br erhitzt. MOISSAN. — 6. *Doppelbromide* entstehen als nichtkristsch. Prodd. von Sirupkonsistenz beim Eindampfen der Acetonlsgg. von RBr_3 mit NaBr, $CaBr_2$, $BiBr_3$, $CdBr_2$. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1176).

β) *Bromate.* $R(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$. — Löst man die Hydroxyde in $HBrO_3$, so muß man fast immer einen Übsch. nehmen, der beim Eindampfen störend wirkt. Besser ist die Umsetzung der Sulfate mit $Ba(BrO_3)_2$ [RAMMELSBERG (*Pogg.* **55**, (1842) 63)], weil die geringe Löslichkeit des $Ba(BrO_3)_2$ in k. W. (1 : 130) durch die Ggw. der ll. seltenen Erdbromate noch außerordentlich vermindert wird. Da die Erdsulfatlsgg. beim Erhitzen Kristalle absetzen, gibt man sie am besten allmählich unter reichlichem Rühren zu dem $Ba(BrO_3)_2$, das mit W. bedeckt auf dem Wssb. erhitzt ist. CH. JAMES u. W. F. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 913). [S. a. S. 492 u. bei der La-Verb.] Man trägt festes $R_2(SO_4)_3$ (Ytterit- mit etwas Ceritsulfat) in kleinen Anteilen in gesättigte h. $Ba(BrO_3)_2$-Lsg. (äq. Menge) ein, durch die ein lebhafter Dampfstrom geleitet wird, löst in der nicht filtrierten Fl. neue Mengen $Ba(BrO_3)_2$, setzt wieder mit $R_2(SO_4)_3$ um und fährt so fort, zweckmäßig unter Absaugen des $BaSO_4$ nach jeder 2. oder 3. Operation. So können z. B. 700 g $R_2(SO_4)_3$ mit 5 l W. verarbeitet werden, während 30 l nötig sind, wenn die ganze Menge $R_2(SO_4)_3$ auf einmal verwendet wird. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 38 [Schreibmaschinenschrift]).

d[4]) **Jodverbindungen.** — 1. *Jodide* aus den Lsgg. der Oxyde oder Hydroxyde in HJ. [*A. T.*] Man zieht mit CS_2 aus. BARNEBEY (1175). — 2. *Doppeljodide* entstehen wie die Br-Verbb. BARNEBEY (1176). — 3. *Jodate* als Ndd. aus den Erdmetallsalzlsgg. durch HJO_3 oder Alkalijodat. [Näheres z. B. S. 540.]

e) *Phosphor- und Borverbindungen.*

1. *Hypophosphite* und *Phosphite* fallen durch H_3PO_2 (aus ameisensaurer Lsg.) und Na_2HPO_3 [s. a. S. 524] oder werden durch doppelte Umsetzung von $R_2(SO_4)_3$ mit den Ba-Salzen erhalten. — 2. *Phosphate* (RPO_4, aq. oder $R_2H_3(PO_4)_3$, aq.) fallen aus neutralen Lsgg. durch nicht übsch. H_3PO_4 oder durch Alkaliphosphate als flockige oder schleimige Ndd., die beim Stehen teilweise kristsch. werden. [*A. T.*] Phosphate der Erdalkalimetalle, des Mg oder Al (z. B. Apatit) sind verwendbar. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 284889, 2. 4. 1913). [S. a. S. 396.] Zur Darst. von Porzellanmalfarben übergießt man scharf geglühte Ceritoxyde mit W., löst in übsch. verd. HNO_3, versetzt sd. mit stark verd. H_3PO_4, durch die kein Nd. fallen darf, und unter Rühren mit stark verd. NH_3, bis der äußerst fein verteilte, sehr voluminöse und schleimige Nd. sich nicht mehr vergrößert, dekantiert mehrmals mit schwach amkal. W. bis zum Verschwinden der Rk. auf NO_3' und PO_4''', trocknet, glüht im Porzellantiegel bei möglichst hoher Temp., pulvert und beutelt. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 147). Doppelphosphat entsteht durch Schm. des gefällten Erdphosphats mit K_2SO_4 beim Y, nicht bei den Ceritverbb. A. DUBOIN (*Ann. Éc. norm.* [3] 5, (1888) 428). — 3. *Pyro-* und *Metaphosphate* aus den Erdmetallsalzlsgg. durch die Na-P-

Verbb.; durch Lösen von $R_2(CO_3)_3$ in den Säuren oder (letztere) aus Schmelzen. — 4. *Borate* entstehen als Ndd. (häufig von zweifelhafter Zus.) aus den Lsgg. durch Na-Borate; auch beim Schm. von R_2O_3 oder $R_2(C_2O_4)_3$ mit B_2O_3 oder Borax. [*A. T.*] Beim Eintragen der Oxalate in die zehnfache Menge geschm. B_2O_3 lösen sie sich leicht und bilden 2 Schichten, von denen die untere etwa die ber. Zus. hat. Durch tagelanges Erhitzen über dem Rundbrenner entglast diese durch Ausscheidung von Kristallen des Metaborats, R_2O_3, $3B_2O_3$, die beim Ausziehen mit W. zurück bleiben. W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 247, 248). — 5. Aus der Borax- und Phosphorsalzperle kann man auch Kristalle der Oxyde erhalten. [S. im Abschnitt N, a) und in VI, 2 unter den einzelnen Elementen.]

f) *Kohlenstoffverbindungen.*

f[1]) **Carbide.** RC_2. — 1. Aus den Oxyden und C im el. Lichtbogen mit 50 bis 60 Volt und 45 bis 60 Amp. im Anfange, 80 bis 90 gegen Ende. Die Oxyde durch Glühen der Oxalate, C aus brennendem Terpentin. Kohlentiegel mit Eisenblechmantel, der oben einen Zwischenraum zum Tiegel läßt, damit dieser durch CO geschützt wird. Zweiteiliger Deckel, der die regelbare Kohlenstab-Anode durchläßt. Asbestpapier hält die Hitze ab und verhütet Luftumlauf. Zweckmäßig wird das Oxyd zunächst durch Schm. mit sehr wenig C roh red., dann gepulvert und weiter im Lichtbogen behandelt, wobei Splitter von Holzkohle in den oberen Teil des Tiegels und auf seinen Deckel gebracht werden. In dem Maße, wie die Beschickung zusammenschm., wird neues Gemenge nachgegeben. In 45 Min. 80 g Gadolinit- oder Xenotimoxyde red. Man kann auch in einer Atm. von inertem Gas arbeiten. Dieses (H, Leuchtgas) tritt z. B. von oben durch die feststehende hohle Kohlenanode ein und verläßt die Glocke durch die hohle untere Kohlenkathode, die in den Tiegel eingelassen ist und mit diesem durch eine eiserne Schraube verstellt werden kann. O. PETTERSSON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**, II, Nr. 1, (1895) 6 [II]; *Ber.* **28**, (1895) 2419 [III]). So können die Carbide des La und der Y-Er-Ho-Gruppe dargestellt werden, während unreines Di_2O_3 kein Carbid liefert. PETTERSSON (II, 13). — 2. Das (phosphathaltige) R_2O_3-C-Gemenge wird allmählich in den Lichtbogen eingestreut. Man arbeitet im kathodischen Graphittiegel mit ausbalancierter hebbarer Anode, erzeugt einen Lichtbogen mit 110 Amp. und 30 Volt, streut in sehr kleinen Anteilen das Gemenge der scharf getrockneten Ceritverb. mit aschefreiem Kohlenpulver ein, bis (nach 10 Min.) der Tiegel unten weißglühend ist, dann teelöffelweise in kurzen Zwischenräumen, wobei das Gemenge möglichst gleichmäßig verteilt wird. Dauer bei 1 kg Oxyden 1 bis $1^1/_4$ Stde. Man läßt nach Aufstreuen von Kohlenpulver erkalten und kehrt den Tiegel um. Die Phosphate gehen teils in Carbide, teils in Phosphide über. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 262). So entstehen mit 125 Amp. und 30 bis 35 Volt goldgelbe bis braune Carbide. E. MÜHLBACH (*Über die Elektrolyse von Cerosalzen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1903**, 7). — 3. Man erhitzt die Gemische von R_2O_3 mit Zuckerkohle im einseitig geschlossenen C-Rohr des Lichtbogenofens bis zum ruhigen Fließen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, (1896) 357 u. ff.; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1294 u. ff.). So und auf folgende Weise stets graphithaltig. Man mengt die durch Glühen der Oxalate im trocknen CO_2-freien Luftstrom erhaltenen Ceritoxyde mit der ber. Menge fein gepulverter Zuckerkohle und so viel Terpentinöl, daß die M. noch pulvrig bleibt, preßt in kleine harte Zylinder, erhitzt mäßig im Perrot-Ofen zur Vertreibung des Terpentinöls und schm. im C-Tiegel des el. Ofens. Zum C der Beschickung kommt der von der negativen Elektrode des Bogens sich verflüchtigende und solcher aus dem Tiegel, der lebhaft angegriffen wird. Läßt man diese sekundäre Rk. zu Ende gehen durch fortgesetztes starkes Erhitzen, so wird die Kohlung vollständig, und man erhält sogar eine Lsg. von C in dem Carbid, aus der beim Erkalten der überschüssige C als Graphit krist. A. DAMIENS (*Ann. Chim.* [9] **10**, (1918) 155, 159 [III]).

[Vgl. a. DAMIENS (*Compt. rend.* **157**, (1913) 214; *Bull. soc. chim.* [4] **15/16**, (1914) 370).] — 4. Bei der Darst. der Ceritmetalle aus dem Schmelzfluß mit C-Elektroden geben die Fluoride reichlicher Carbide als die Chloride. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 77).

f[2]) **Carbonate.** — 1. In die wss. Aufschwemmung der Hydroxyde wird CO_2 geleitet. P. T. CLEVE (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, Nr. 7, (1874) 19). [S. a. S. 467.] Dabei entstehen normale Carbonate von La und Ce, basisches von Y, P. N. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 55); normale von Pr und Sm, basische von Gd, Er, Yb. A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 147). — 2. Ytterithydroxyde sind zll. in konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., Cerithydroxyde nicht. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 209). [S. a. S. 419, 496.]

3. Aus Ytterit-Salz-Lsgg. entstehen durch Alkalicarbonate bei niedriger Konz. Ndd. von einfachen, z. T. basischen Carbonaten. [*A. T.*] Alkalicarbonat oder -bicarbonat gibt in stark verd. (etwa 0.25 n.) Lsg. mit den Salzen der dreiwertigen Ceritelemente einen feinen amorphen Nd. von $R_2(CO_3)_3, 8H_2O$, unl. in einem Übsch. des verd. Fällungsmittels auch beim Erwärmen. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 401); JOLIN (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 539); CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 252); VON SCHEELE (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 362); W. HILLER (*Dissert., Berlin* **1904**, 33). Trägt man aber die Cerit-Lsgg. (für die Darst. der NH_4-Verbb. konz.) in übsch. konz. (2 n.) Lsgg. der Carbonate des NH_4 oder K ein [löst den Nd. durch Erwärmen und verd., R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 108)], so entstehen dichte körnige, nach einiger Zeit kristsch. werdende Ndd. der *Doppelsalze* [s. a. S. 467]. (VON SCHEELE (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 319) konnte die Pr-Verbb. nicht erhalten, wohl weil die Konz. des Fällungsmittels nicht ausreichte.) Die NH_4-Salze haben die Zus. $(NH_4)R(CO_3)_2, 2H_2O$, mit Ausnahme des Ce-Salzes, das etwas mehr H_2O enthält, und sind isomorph mit den K-Salzen von der Zus. $KR(CO_3)_2, 6H_2O$. Diese sind untereinander isomorph. Ll. in stark konz. (mindestens 30%ig.) K_2CO_3-Lsg., auch bei gewöhnlicher Temp., beträchtlich mehr l. bei gelindem Erwärmen. Die Verbb. scheiden sich aus den k. Lsgg. beim Verd. als seidenglänzender feiner Filz aus, u. Mk. sehr regelmäßige rhombische Prismen. Sehr langsames Krist. aus wenig verd. und daher nicht übersättigten Lsgg. liefert, namentlich bei den löslicheren Pr- und Nd-Salzen, mit bloßem Auge sichtbare Nadeln, meist in Büscheln. Die Lsgg. in w. K_2CO_3 geben schnell Kugeln aus konzentrisch gestellten Prismen. Die Na-Salze, deren Zus. sich $Na_6R_4(CO_3)_9, xH_2O$ nähert, sind gelatinöse schwere Ndd., die auch nach wochenlanger Berührung mit der Mutterlauge keine kristsch. Struktur oder nur äußerst geringe Spuren davon erkennen lassen. HILLER (34). Die Na-Salze waren mit Na_2CO_3 verunreinigt. ZAMBONINI u. CAROBBI. Na_2CO_3 in k. gesättigter Lsg. fällt aus den Nitraten des La, Ce^{III}, Pr, Nd, Sm Ndd. von schnell abnehmendem Vol., die nach sorgfältigem Waschen mit Na_2CO_3 bei 25° die Zus. $NaR(CO_3)_2, 6H_2O$ haben, 3 Mol. H_2O über $CaCl_2$, den Rest fast vollständig bei 110° bis 120° verlieren. F. ZAMBONINI u. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **32**, (1923) II, 126; *Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 54). Aus 2%ig. Ceritchloridlsg. fällt 0.1n. Na_2CO_3 in der Kälte fast normale Carbonate von La, Ce und Pr (zuerst amorph, beim Stehen kristsch.), schwach basisches (5% OH) Nd-Salz; in der Hitze stark basische Pulver, Gemenge von $R_2(CO_3)_3$ mit $R(OH)CO_3$. Der Gehalt an letzterm wechselt mit den Fällungsbedingungen und ist antibat der Elektropositivität der Metalle. J. PREISS u. A. DUSSIK (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 277, 279, 284, 285).

4. $NaHCO_3$ fällt in mit CO_2 gesättigter 0.1n. Lsg. amorphe normale Carbonate, die schnell glänzend kristsch. werden. Diese Oktohydrate gehen ohne Zwischenstufen über H_2SO_4 in der Leere in 50 Tagen in die Dihydrate, diese bei 100° in 50 Stdn. in die beständigen Monohydrate und diese bei 200° im CO_2-Strom nach Wochen in die wasserfreien Verbb. über. PREISS u. DUSSIK (279, 285). — 5. Löst man die wenig Ytteritverbb. enthaltenden Oxalate in starker K_2CO_3-Lsg. und gießt in viel h. W., so fallen nur Ceritdoppelcarbonate aus. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **33**, (1900) 3508). [S. a. S. 419, 467.] — 6. Lösen der Oxyde von La, Ce, Di, Er, Th in schm. Alkalicarbonat. WUNDER u. A. SCHAPIRO (*Ann. chim. anal.* **17**, (1912) 323). — 7. *Guanidindoppelcarbonate* $(CN_3H_6)_3R(CO_3)_3,2H_2O$ krist. aus den Lsgg. von $R(OH)_3$ in Guanidincarbonat. Dieses fällt aus Erdlsgg. nur $R_2(CO_3)_3$. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 39).

f[3]) **Organische sauerstoffhaltige Verbindungen.** — 1. *Formiate* durch Lösen von Oxyden [s. a. S. 497], Hydroxyden [s. a. S. 419] oder Carbonaten in Ameisensäure. [*A. T.*] — 2. Die Erdsalzlsgg. schwacher Säuren werden durch Ameisensäure, alle neutralen durch $NaCO_2H$ gefällt. [*A. T.*]. Aus Ceritlsgg. fällen beim Kochen und bei hinreichender Konz. kristsch. Salze, aber unvollständig. L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1898) 693). Ceritlsgg. werden durch $(NH_4)CO_2H$ gefällt, Ytteritlsgg. nicht. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 72, 83). [S. a. S. 420, 498, sowie Abschnitt M[2], d).] — 3. *Acetate* durch Lösen von Oxyden, Hydroxyden oder Carbonaten, CZUDNOWICZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 43), auch von basischen Nitraten in Essigsäure. [S. a. S. 420, 527.] Die nicht leichte (bei Di schwieriger als bei La, bei Ce nicht erreichbare) B. von Kristallen wird durch Reiben befördert. BEHRENS (72). — 4. Umsetzen von $R_2(SO_4)_3$ mit $Ba(C_2H_3O_2)_2$. — 5. $NaC_2H_3O_2$ fällt $R(NO_3)_3$-Lsgg. der Gadolinitmetalle (schwierig aus konz. Lsg.), die der Ceritmetalle auch bei längerem Kochen nicht, HABER (699, 691); La-Lsg. wohl. KOSS (26). $NaC_2H_3O_2$ und $Mg(C_2H_3O_2)_2$ fällen bei Ggw. von H_2O_2. MEYER u. KOSS. [Weiteres S. 437 und unter M[2]., d).] — 6. *Basische Acetate* der Ceritmetalle fallen beim Kochen verd. säurefreier Lsgg., beim La auch durch NH_3. BEHRENS (73). — 7. *Acetylacetonate*, $R(C_5H_7O_2)_3$, durch Digerieren der Hydroxyde mit Acetylaceton. G. URBAIN u. E. BUDISCHOVSKY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 620); A. HANTZSCH u. C. H. DESCH (*Ann.* **323**, (1902) 26). Einfacher und nahezu quantitativ durch Mischen wss. Erdsalzlsg. mit wss. schwach amkal. Acetylaceton und Fällen mit NH_3. W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1904) 336). Die Vorteile des letztern Verf. sind zu bestätigen. G. JANTSCH u. E. MEYER (*Ber.* **53**, (1920) 1581). Andere Körper (Acetonoxalester, Oxymethylenkampfer), die die $FeCl_3$-Rk. geben, liefern keine krist. Verbb. BILTZ (334). — 8. Salze der *niedern Fettsäuren* durch Lösen der Carbonate in ihnen, WOLFF [s. bei Ce]; *der höhern Fettsäuren* aus ihren Alkalisalzen und $R(NO_3)_3$. R. S. MORELL (*J. Chem. Soc.* **113**, (1918) 116); C. W. STODDART u. C. W. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1077). [Weiteres S. 525, 507 und bei Ce.] — 9. *Glykolate* durch Lösen von R_2O_3 oder $R(OH)_3$ in Glykolsäure oder durch Fällen der $R(NO_3)_3$-Lsg. mit $Na(CH_2.OH.CO_2)$. H. GRÜNKRAUT (*Über die Glykololate der selt. Erden, Dissert., Zürich* **1913**, 42, 57); G. JANTSCH u. H. GRÜNKRAUT (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1913) 310, 317). [Weiteres S. 420.] Man fügt in vollkommen neutralen Lsgg. Natriumglykolat zu h. $R(NO_3)_3$-Lsg., bis die Trübung dauernd wird, erhitzt mit übsch. Natriumglykolat 1 Stde. weiter auf dem Dampfbad und läßt abkühlen. Das außerordentlich feine Pulver setzt sich gut ab und ist leicht zu filtrieren. L. JORDAN u. B. SM. HOP-

KINS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2621). — 10. *Laktate* durch Kochen von Cerit- oder Samarskitoxyden mit Milchsäure. [Auch aus $Y(OH)_3$ durch Milchsäure. W. NIESSEN (*Beiträge z. Kenntnis des Y, Dissert., Zürich* **1913**, 52).] Ceritlsgg. werden durch Milchsäure, NH_4- und Na-Laktat nicht gefällt, wohl aber Ytteritlsgg. [Weiteres S. 421, 525.] — 11. *Sebacate* fallen aus verd. sd. neutraler $R(NO_3)_3$-Lsg. durch NH_4-Sebacat als körnige, leicht filtrierbare Ndd., J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2642), auch aus RCl_3-Lsg. [Weiteres S. 528 und VI, **2**, 39.]

12. *Oxalate* fallen, auch aus stark saurer, Erdmetallsalzlsg. durch übsch. Oxalsäure vollständig als käsige Ndd., die meist schnell, besonders in der Wärme kristsch. werden. [*A. T.*] Aus Ceritsulfatlsgg. durch konz. Oxalsäure. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 828). Die weichen Klumpen, zu denen sich die im ersten Augenblick abgeschiedene halbfl. M. der Ceritoxalate (durch Eingießen von wenig stark HCl- oder HNO_3-haltigen h. Lsg. mit $^1/_2$ % R_2O_3 in h. Oxalsäurelsg., die $1^1/_2$ mal so viel wie R_2O_3 in ihrem 10- bis 20fachen Gew. W. enthält) zusammenballt, dürfen erst nach einigen Min., nachdem sie fest geworden sind, mit dem Glasstab zerdrückt werden. Nach dem Zerkleinern rührt man kräftig, wodurch man gewöhnlich ein fein verteiltes Pulver erhält, gießt etwas konzentriertere h. Lsg. zu, verfährt wie vorher, gießt den Rest noch konzentrierterer (3 % R_2O_3) h. Lsg. unter starkem Rühren auf einmal ein, wäscht den sehr voluminösen Nd. durch Dekantieren, läßt auf dem Filter abtropfen, trocknet bei 100°, bis er krümelig zu werden beginnt, und trocknet völlig über freiem Feuer. P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 382). Man fällt die schwach saure Lsg. der Oxyde in HNO_3 bei etwa 50° mit Oxalsäure, verglüht, wiederholt Lösen und Fällen und wäscht mit W., A. und Äther. E. BODLAENDER (*Beiträge z. Systematik der selt. Erden, Dissert., Berlin* **1915**, 11). [S. a. unter Darst. 14.] — Ammonium- oder Alkalioxalate (nicht Oxalsäure) werden aus neutraler oder beinahe neutraler Lsg. leicht mitgerissen. G. P. BAXTER u. R. C. GRIFFIN (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1684). [S. a. A. WASSJUCHNOW, *Dissert., Berlin* **1912**, 18)]. Um dies möglichst zu verhüten, muß man in k. verd. Lsg. bei Ggw. einer starken Säure arbeiten, deren Menge beträchlich größer als die dem zugefügten Oxalat aeq. ist. Die Möglichkeit des Mitfallens der l. Oxalate, die bei Y auch unter den angegebenen Bedingungen nur wenig vermindert wird, steigt mit wachsender Konz. des mol. Alkalioxalats im Augenblicke der Fällung und mit höher werdender Temp. $(NH_4)_2C_2O_4$ und $K_2C_2O_4$ werden in viel größerer Menge als $Na_2C_2O_4$ mit gefällt. Letzteres verunreinigt die Ndd. meist selbst in neutraler Lsg. wenig. G. P. BAXTER u. H. W. DAUDT (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 563). [S. a. BAXTER (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1684); V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 576) und S. 430, 467, 498, 526.] In Ggw. von Uranylsalzen fällt Oxalsäure [wegen der B. von Uranyloxalat-Komplexen] unvollständig, viel $(NH_4)_2C_2O_4$ vollständig. O. HAUSER (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 677). [S. a. unter M², d).] — 13. Zur Überführung der Bromate in die Oxalate setzt man zu ihrer konz. Lsg. eine konz. $BaCl_2$-Lsg., filtriert, setzt freie Mineralsäure zu und fällt mit Oxalsäure. Setzt man diese unmittelbar zu den Bromaten, so entwickelt sich Br und wird Oxalsäure zers. E. W. ENGLE u. Cl. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 58). Den Erdoxalaten mengt sich BaC_2O_4 bei, wenn man nicht die sd. stark salpetersaure Lsg. mit h. Oxalsäurelsg. versetzt. Noch besser fällt man zunächst mit NH_3, wäscht $Ba(OH)_2$ mit h. W. fort und löst $R(OH)_3$ in verd. HNO_3. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 44 [Schreibmasch.]). — 13ª. $R(JO_3)_3$ darf nicht unmittelbar gel. und gefällt werden, weil sich sonst $R(C_2O_4)J$ bildet. Man red. die HCl-Lsg. mit SO_2, fällt mit NH_3, saugt ab, wäscht mit h. W., löst in verd. HNO_3 und fällt mit Oxalsäure. SCHUMACHER (49). — 14. Chromate red. man mit A. in Ggw. von konz. HCl und fällt die grüne Lsg. h. mit Oxalsäure. C. R. BÖHM (*Darst. d. selt. Erden, Leipzig* **1905**, II, 12). So läßt sich Cr nicht völlig entfernen. Man löst die Chromate in HNO_3 unter Zusatz von wenig W., verd. stark, fällt mit NH_3, wäscht durch Dekantieren, löst in HNO_3, fällt sd. mit h. Oxalsäurelsg. im Übsch., filtriert, wäscht und trocknet. W. NIESSEN (*Dissert., Zürich* **1913**, 40).

15. *Malonate* aus der schwach sauren Lsg. von $R(OH)_3$ in k. Malonsäurelsg. beim Erhitzen, H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 197); aus $R(C_2H_3O_2)_3$-Lsg. durch Malonsäure, O. HOLMBERG (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902 3) II, Nr. 5, 10 [I]; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 88 [III]); aus $R(NO_3)_3$-Lsg. durch Ammonium-, HOLMBERG, Kaliummalonat. H. F. C. KILIAN (*Dissert.*, *Bonn* **1908**, 10); E. RIMBACH u. KILIAN (*Ann.* **368**, (1910) 110). — 16. *Succinate* fallen durch das Na-Salz als feine kristsch. Ndd., BERLIN (*Pogg.* **43**, (1835) 108); nicht, EKEBERG (*Gilb.* 14, (1802) 247); durch das NH_4-Salz bei Y, nicht bei Er, aus Gemengen bei beiden, CLEVE u. HÖGLUND (*Ber.* **6**, (1873) 1468); aus neutraler Nitrat-Lsg. der Ytteritelemente durch die normalen Salze des NH_4 oder Na als fein verteilte kristallinische Ndd. nach einiger Zeit (vollständig in der Kälte nach einigen Stunden; in der Wärme oder beim Kochen in 10 bis 30 Min.). V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 574). [S. a. BERZELIUS; KLAPROTH; C. CZUDNOWICZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 38); R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 34); Weiteres S. 499 und 585.] — 17. *Malate* fallen durch Äpfelsäure aus Ceritlsgg. nicht (Unterschied von Th), L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 698), aber durch nicht übsch. Alkalimalat aus Ytteritlsgg. [auch Ceritlsgg.] BERLIN. — 18. *Tartrate* fallen durch Weinsäure nicht (Unterschied von Th), aber durch nicht übsch. Ammonium- und Alkalitartrat. [*A. T.*]; LENHER (573). Normale, $R_2(C_4H_4O_6)_3, xH_2O$, werden aus den Lsgg. von $R(NO_3)_3$ und $K_2C_4H_4O_6$ als Ndd. erhalten, bei gewöhnlicher Temp. mit 9, zuweilen 10 Mol. H_2O, bei höherer mit 6, selten (Gd) 5 Mol. Sie sind wl. in W., etwas mehr bei Y; l. in Alkalitartrat. Doppelsalze der Cerittartrate mit K, Li, Na konnten nicht dargest. werden. Unreines K- und Na-Y-Tartrat wurden erhalten. Saure Tartrate, $Me^{III}H(C_4H_4O_6)_2, 3H_2O$, sind vom Y und Gd dargestellt worden. La gibt bei derselben Darst. $La_2(C_4H_4O_6)_3, 9H_2O$. S. KLEYFF (*Über die Salze der selt. Erden mit der Weinsäure*, *Dissert.*, *Zürich* **1915**, 43). [S. a. S. 528.] — 19. *Citrate* zuweilen durch Lösen von $R(OH)_3$ in Citronensäure und Kochen, BRAUELL (*Dissert.*, 32), BASKERVILLE u. TURRENTINE [Näheres S. 468, 481]; aus Erdmetallsalzlsgg. durch Citronensäure nicht, KLAPROTH, HISINGER u. BERZELIUS, L. HABER; aus Acetatlsg. doch, HOLMBERG (I; 14; III, 90); aus den Nitrat-, Sulfat- und Chloridlsgg. durch $(NH_4)_2C_6H_6O_7$ und $Na_2C_6H_6O_7$. CZUDNOWICZ (40); HOLMBERG (I, 13; III, 90); BONARDI u. JAMES [S. 528].

20. *Dibenzoylmethanverbb.* $R(C_5H_{11}O_2)_3$ aus der Lsg. von $R(OH)_3$ in alkoh. Dibenzoylmethan. E. MAYER (*Zur Kenntnis der Acetylacetonate der selt. Erden*, *Dissert.*, *Zürich (Ulm)* **1913**, 72); G. JANTSCH u. E. MAYER (*Ber.* **53**, (1920) 1583). — 21. *Benzoate* durch Lösen von $R(OH)_3$ in Benzoesäure. BERZELIUS u. HISINGER (*Gehl.* **2**, (1804) 397); A. BRAUELL (*Dissert.*, *Jena (Bonn)* **1875**, 32). In den Lsgg. der mineralsauren Salze der Ceritmetalle gibt Benzoesäure keinen Nd.; NH_4- und Na-Benzoat in konz. Lsgg. nach einiger Zeit, schneller beim Schütteln oder Erwärmen, einen flockigen, bald kristsch. werdenden Nd., unl. im Übsch. des Fällungsmittels. W. MARZAHN (*Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden*, *Dissert.*, *Königsberg* (Berlin) **1910**, 42). Schon vorher: BERZELIUS (*Pogg.* **26**, (1832) 480); C. CZUDNOWICZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1868) 41); BEHRENS [S. 586]; A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 783). — 22. *Phenylacetat* [des La] aus $La(OH)_3$ und Phenylessigsäure. A. GRÜNKRAUT (*Dissert.*, *Zürich* **1913**, 48); G. JANTSCH u. A. GRÜNKRAUT (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 314). — 23. *Phenoxyacetate* $[R(C_6H_5.O.CH_2.CO_2)_3, aq.]$ fallen aus sd. $R(NO_3)_3$- oder aus RCl_3-Lsg. durch das Na-Salz. L. A. PRATT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.*

33, (1911) 1332); J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2644). — 24. *Salicylate* durch Lösen von in W. aufgeschwemmtem $R(OH)_3$ in Salicylsäure. E. A. MESTANZA (*Über die Salze der selt. Erden mit Phenolcarbonsäuren*, *Dissert.*, *Zürich* **1913**, 31). Ceritsalzlsgg. fällt Salicylsäure nicht. Das NH_4-Salz gibt schon in der Kälte, in der Wärme schneller und quantitativ, einen flockigen, allmählich kristsch. werdenden Nd. (aus Nädelchen), unl. im Übsch. des Fällungsmittels. MARZAHN (15). Ähnlich verhält sich das K-Salz, MESTANZA (32); auch gegen $Y(NO_3)_3$-Lsg. W. NIESSEN (*Dissert.*, *Zürich* **1913**, 57). Aus dem Formiat [des Y] durch sd. Salicylsäure. L. A. PRATT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1331). — 25. *m-* und *p-Oxybenzoate* wie vor, wobei $R(OH)_3$ mit der Säure ein saures Salz geben kann, oder aus $R_2(SO_4)_3$ durch das Ba-Salz. MESTANZA; NIESSEN. — 26. *Phthalate* durch Eintragen der wss. Aufschwemmung von $R(OH)_3$ in wss. Aufschwemmung von Phthalsäure, J. WUORINEN (*Dissert.*, *Berlin* **1913**, 20), R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 17), TH. BEER (*Dissert.*, *Zürich* **1915**, 13), auch [Ce] von $R_2(CO_3)_3$ in h. Phthalsäurelsg. oder durch Fällen der Erdmetallsalzlsg. mit Kaliumphthalat. H. F. C. KILIAN (*Dissert.*, *Bonn* **1908**, 13); E. RIMBACH u. KILIAN (*Ann.* **368**, (1909) 101). — 27. *Camphorate* (der Y-Gruppe) fallen durch das NH_4-Salz aus sd. neutraler $R(NO_3)_3$-Lsg. als schwer filtrierende Gallerten. BONARDI u. JAMES (2644).

f[4]) **Organische Verbb. mit N, S, Cl oder P.** — 1. *Cyanide* durch Lösen von $R(OH)_3$ in HCN oder durch Fällen von Erdmetallsalzlsg. mit alkoh. KCN. N. J. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 212; *Pogg.* **43**, (1838) 108). [S. a. VI, 2, 47.] — 2. *Nitratoxalate* aus der Lsg. von R_2O_3 in viel HNO_3 durch Oxalsäure oder beim Lösen von $R_2(C_2O_4)_3$ in HNO_3. [Näheres S. 467.] — 3. *Pikrate* (Ytteritgruppe) durch Eintragen von wss. $R(OH)_3$-Aufschwemmung in h. Pikrinsäurelsg. [S. 422], DENNIS u. BENNETT, DENNIS u. RHODES; [Ceritgruppe] durch Eintragen eines kleinen Übsch. von frisch gefälltem, in k. W. aufgeschwemmtem $R_2(CO_3)_3$ in alkoh. Pikrinsäure, kurzes Erwärmen bis zum Aufhören der CO_2-Entw., Filtrieren und Eindampfen zur Krist. Die mineralsauren Lsgg. der Ceritoxyde werden durch Pikrinsäure und Ammoniumpikrat nicht gefällt. MARZAHN (32). — 4. *Hippurate* entstehen aus mineralsauren Ceritsalzen durch Hippursäure nicht, MARZAHN (50); durch ihr (NH_4)-, C. CZUDNOWICZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1861) 42; **82**, (1861) 285), oder Alkalisalz aus konz. Lsgg. als flockige Ndd., die beim Kochen kristsch. werden (Nädelchen, warzenartig zusammengeballt), unl. im Übsch. des Fällungsmittels, l. in Mineralsäuren und Hippursäure. MARZAHN. — 5. *Nitrobenzoate* aus verd. sd. Ytteritnitratlsg. durch das Na-Salz. BONARDI u. JAMES (2644).

6. *Alkylsulfonate* $\{R(CH_3.SO_3)_3$, $R_2[CH_2(SO_3)_2]_3$, $R.CH(SO_3)_3$ usw.$\}$ aus den Lsgg. von R_2O_3 in den Säuren. O. HOLMBERG (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902/3) II, Nr. 5, 16; *Akad. Afh. Uppsala* **1906**, 41; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 91); L. A. PRATT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1330). Aus den Lsgg. der Carbonate. H. ERDMANN u. TH. NIESZYTKA (*Ann.* **361**, (1908) 166). — 7. *Oxyalkylsulfonate* aus $R_2(CO_3)_3$ und den Säuren, ERDMANN u. NIESZYTKA, H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 199); aus $R_2(SO_4)_3$ und Baryumphenol- oder -naphtholsulfonaten. G. T. MORGAN u. E. CAHEN (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 476). — 8. *Alkylsulfate*,

besonders Äthylsulfate $[R(C_2H_5.SO_4)_3, 9H_2O]$ [s. a. S. 423, 502] durch doppelte Umsetzung von $R_2(SO_4)_3$ [Y-Gruppe] mit Baryumäthylsulfat leicht. Die Sulfate dürfen keine freie Säure enthalten, weil diese, namentlich beim Erwärmen, teilweise verseifen würde. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 243). Man löst R_2O_3 [erhalten nach S. 561] in einem geringen Übsch. verd. H_2SO_4, konz., läßt langsam bei gewöhnlicher Temp. verdunsten, preßt die Kristalle zwischen Fließpapier ab, wägt, löst in k. W., setzt dazu die ber. Menge frischer Lsg. von $Ba(C_2H_5.SO_4)_2$ in k. W. (eine ältere oder eine in h. W. enthält $BaSO_4$), dekantiert und filtriert verschiedene Male durch mehrere Filter ($BaSO_4$ ist bei Pr und Nd oft schwach grün oder rosa gefärbt, vielleicht durch B. fester Lsgg.), konz. die klare Lsg. auf dem Wssb. bei etwa 12 mm Hg-Druck und höchstens 36° bis 40°, läßt im Exsikkator über H_2SO_4 oder in der Leere krist. und preßt zwischen Fließpapier. F. M. JAEGER (*Rec. trav. chim. Pay-Bas* **33**, (1914) 349). Auch durch Umsetzen mit Bleialkylsulfat. J. E. ALÉN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 8, 19, 43, 50). — 9. Man setzt zu alkoh. RCl_3-Lsg. [Herst. s. unter L^2, d^5), S. 602] sehr starke alkoh. Natriumäthylsulfatlsg., rührt gut um, erhitzt eine Zeit lang auf dem Wssb., filtriert von NaCl, wäscht mit h. A. nach, läßt krist., dekantiert und saugt gut ab. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 768). — 10. *Sulfatoxalate* entstehen fest bei sehr langsamem Krist. von $La_2(C_2O_4)_3$ und $Y_2(C_2O_4)_3$ aus den bei Wssb.-Temp. bereiteten Lsgg. in n. H_2SO_4 nicht, auch wohl nicht von Ce, Pr, Nd. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 975). — 11. *Azobenzolsulfonate* [Y-Gruppe] fallen aus h. verd. RCl_3-Lsg. durch die Säure. BONARDI u. JAMES (2643). — 12. *Amidobenzolsulfonate* entstehen als p-Verbb. *(Sulfanilate)* beim Krist. der Lsgg. von R_2O_3 oder $R_2(C_2O_4)_3$ in Sulfanilsäure. L. STÜTZEL (*Zur Kenntnis der selt. Erden des Cerits, Dissert., München* **1899**, 32). [S. a. S. 424, 470.] — 13. *Nitrobenzolsulfonate* aus den Lsgg. von R_2O_3 in m-Nitrobenzolsulfosäure. HOLMBERG. [Näheres S. 423, 469.]

14. *Chloroacetate* aus den Lsgg. von $R_2(CO_3)_3$ in Chloressigsäuren, H. WOLFF (*Beiträge z. Kenntnis der Cerverbb., Dissert., Bonn* **1903**, 47; *Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 89); durch doppelte Umsetzung von $R_2(SO_4)_3$ mit dem Ba-Salz. MORGAN u. CAHEN (477). — 15. *Chloridoxalate* [Ceritgruppe] aus den Lsgg. von $R_2(C_2O_4)_3$ in HCl, A. JOB (*Compt. rend.* **126**, (1898) 246), durch Kochen oder Zusatz von W. zur h. Lsg. BEHRENS. [Weiteres S. 468.] — 16. *Pyridindoppelchloride*, die nur mit A. beständig sind, $3C_5H_5N.HCl, RCl_3, {}^1/_2\, C_2H_5.OH$ [s. a. unter La, Ce, Di], erhält man unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit ($CaCl_2$-Rohr am geschlossenen Rk.-Gefäß) durch Lösen von Ceritoxyden in mit HCl-Gas gesättigtem A., Zusetzen von Pyridin (in keinem großen Übsch.), langsames Umkrist. aus der w. Mutterlauge nach Zusatz von wenig A. oder alkoh. HCl, Absaugen im Goochtiegel, Waschen mit abs. über Na getrocknetem Ae., scharfes Absaugen und Trocknen über H_2SO_4. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 60 [Schreibmaschinenschrift]). — 17. *Dimethylphosphate* $R[(CH_3)_2PO_4]_3$ durch Lösen des Oxyds, Hydroxyds oder Carbonats (bei Ce) in k. verd. $H(CH_3)_2PO_4$ und Erhitzen [auf 80° unter Rühren, zuletzt kurze Zeit ohne, L. JORDAN u. B. SM. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2618)]; oder (Er, Yb) durch Fällen von RCl_3 mit schwach saurer $Na(CH_3)_2PO_4$-Lsg. J. C. MORGAN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 11). [Vgl. a. S. 529.]

g) Metallverbindungen.

1. *Doppelsalze* und *Komplexverbb.* aus den Bestandteilen. — 2. *Silicide* der Ceritmetalle erhält man durch Erhitzen von 1000 g des aus Monazitsand gewonnenen etwa 49 % Ce aufweisenden Oxydgemenges mit 200 g Graphitpulver und 450 g Si-Pulver. A. Hirsch (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 97). — 2a. *Silikate* R_2SiO_5 beim Abkühlen der dünnfl. Schmelze von R_2O_3 mit der ber. Menge Quarzsand (1700°). G. Stein (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 173). — 3. *Chromate* bilden sich beim Lösen von $R(OH)_3$ oder $R_2(CO_3)_3$ in wss. CrO_3. Sie fallen aus neutraler $R(NO_3)_3$-Lsg., *Dichromate* aus den Lsgg. von R_2O_3 in übsch. wss. CrO_3 durch K_2CrO_4. [Weiteres S. 425, 470, 530.] Kochen von Cerit- oder Gadolinitnitratlsg. mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$ liefert bei Ggw. freier Säure kein Chromat wie $Th(NO_3)_4$ [S. 181]. L. Haber (*Monatsh.* **18**, (1897) 687, 699). [Über B. basischer Chromate s. im Abschnitt M[2], e).] — 4. *Wolframate* durch Schm. von R_2O_3 mit Natriumparawolframat, Didier (*Compt. rend.* **102**, (1886) 824); Sättigen von Metawolframsäure mit $R_2(CO_3)_3$, Scheibler (*J. prakt. Chem.* [2] **23**, (1881) 273); G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 75, 90, 93); Eintragen von Samarskitoxyden in Natriumwolframatlsg., Gibbs [S. 531]; Fällen der Erdmetallsalzlsgg. mit Na_2WO_4. N. J. Berlin (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 212; *Pogg.* **43**, (1838) 108); F. Frerichs u. F. Smith (*Ann.* **191**, (1878) 365); A. Cossa, auch mit W. Zecchini (*Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 225, 467); A. Duboin (*Ann. Éc. norm.* [3] **5**, (1888) 434); F. R. M. Hitchcock (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 522, 533). Aus verd. sd. Ytteritnitratlsg. durch Na_2WO_4 stark kolloide schlecht filtrierende Ndd. J. P. Bonardi u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2644). [S. a. S. 531.] — 4a. Phosphorwolframate durch Lösen von R_2O_3 s. bei L[2], d[2]), S. 598. — 5. *Silicowolframate* durch Lösen von $R(OH)_3$ oder $R_2(CO_3)_3$ in Silicowolframsäuren oder durch Fällen der Erdmetallsalzlsgg. mit Alkaliwolframaten. G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç minér.* **19**, (1896) 281, 293, 303; **28**, (1905) 204, 214). — 6. *Molybdate* durch Schm. von R_2O_3 mit MoO_3 oder RCl_3 mit Na_2MoO_4, Didier, Duboin (439); Eintragen von Samarskitoxyden in Ammoniummolybdatlsgg., Gibbs [S. 531]; Fällen der Erdmetallsalzlsgg. mit Alkalimolybdaten. W. Hisinger u. J. Berzelius (*Afh. Fys.* **1**, (1803) 58; *Gehl.* **2**, (1804) 397); Berlin; A. Cossa (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1315); Hitchcock (492, 521, 536); F. Zambonini (*Riv. Miner.* **45**, 1; *Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 225; *Z. Kryst.* **58**, (1923) 258). — 6a. Molybdate und Phosphormolybdate durch Lösen von R_2O_3 s. bei L[2], d[2]), S. 598. — 7. Rohe Ceritoxyde lösen sich in geschm. *Vanadiumpentoxyd* unter Gasentw. und Schäumen allmählich auf, wobei ein Teil des V_2O_5 red. wird. Die Schmelze wird bald zähflüssiger und spratzt beim Erkalten. Auskochen mit verd. H_2SO_4 hinterläßt ein grauschwarzes Pulver mit glänzenden Kristallflittern, dessen gelbgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 auf 1 Mol. V_2O_4 7.2 Mol. V_2O_5 enthält. Zusammenschmelzen mit Cercarbonat ergibt ähnlich $V_2O_4 : V_2O_5 = 1 : 4.1$ Trägt man reines CeO_2 ein und elektrolysiert zwischen zwei Platinblechen in einem Tiegel von 15 ccm mit 3 Amp. und 4 Volt 4 Stdn., so hinterläßt der mit verd. H_2SO_4 ausgekochte Kathoden-Nd. ein metallisch graues Pulver aus glänzenden Kristallen mit $V_2O_4 : V_2O_5 = 1 : 4.22$. Durch die Elektrolyse geht also die Red. nicht weiter als schon durch das Zusammenschm. L. Ott (*Elektrolyse geschm. Molybdate u. Vanadate, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1911**, 43). — 8. *Arsenite* (basische) beim Kochen von $R(OH)_3$ mit W. und übsch. As_2O_3, P. T. Cleve (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **35**, (1878) Nr. 5, 18); aus $R(NO_3)_3$-Lsg. und Kaliumarsenit. G. Krüss u. A. Loose (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 92). — 9. *Arsenate* durch Lösen von R_2O_3 in wss. H_3AsO_4. Ekeberg (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1802**, 68), Hisinger u. Berzelius; Fällen von $R(NO_3)_3$-Lsg.

mit Na_2HAsO_4. KLAPROTH (*Beitr.* **3**, (1802) 66); BERLIN; H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 642). [S. a. S. 532.] — 10. *Kakodylate* aus sd. $R(NO_3)_3$- oder RCl_3-Lsg. durch das Na-Salz, C. F. WHITTEMORE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 131), HOLDEN u. JAMES (640); aus sd. $R(C_2H_3O_2)_3$-Lsg. durch NH_4-Kakodylat. H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 312). [S. a. S. 426, 532, 544.] — 11. *Ferrocyanide* fallen aus Erdsalzlsg. durch $H_4Fe(CN)_6$, G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 451); durch $K_4Fe(CN)_6$. EKEBERG; KLAPROTH; BERLIN; L. Th. LANGE (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 135); BRAUELL (27). Man gibt etwas NH_3 nach. W. PRANDTL (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 283). [Ausführliches s. S. 532, 544.] Durch $K_4Fe(CN)_6$ fällt [aus $R(C_2H_3O_2)_3$] das Doppelsalz. P. T. CLEVE, bzw. JOLIN (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, Nr. 7, (1874) 10; bzw. Nr. 14, (1874) 44); WYROUBOFF (473). $^1/_{30}$ mol. $Na_4Fe(CN)_6$ fällt 0.1 n. $La(NO_3)_3$ nicht; bei Ggw. von wenig CsCl reines $CsLa[Fe(CN)_6]$ und aus neutraler $CeCl_3$-Lsg. $Ce_4[Fe(CN)_6]_3$. $K_4Fe(CN)_6$ allein gibt den Nd. erst bei 20facher Konz. W. D. TREADWELL u. D. CHERVET (*Helv. Ch. A.* **6**, (1923) 550). — 12. Von *Kobaltiverbb.* fallen $R[Co(CN)_6]$, $4^1/_2H_2O$ durch $K_3Co(CN)_6$ aus sd. Nitrat- oder Chloridlsgg. als [weiße, körnige, leicht filtrierende, J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2645)] kristsch. Ndd.; fast unl. in W., swl. in HCl, am wenigsten die Yb-Verb., [unl. in konz. HNO_3 und HCl]. Durch sd. NaOH zers. C. JAMES u. P. S. WILLAND (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1497). Die Y- und Er-Verb. fällt aus Nitratlsg. nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol. P. T. CLEVE u. HOEGLUND (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1**, Nr. 8, (1873) 23; *Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 197). [S. a. B. S. HOPKINS u. E. WICHERS (*Am. Chem. Soc.*, April **1907**).] Kobaltikomplexe fallen vielfach aus den Erdsalzlsgg. durch die entsprechenden Co^{III}-Verbb. aus. [Weiteres s. S. 427, 452, 533.] [S. a. unter M^2, e).] — 13. *Platonitritjodide*, $R_2[Pt(NO_2)_2J_2]_3$, 18 bis 27 H_2O, durch Umsetzen von $Ba[Pt(NO_2)_2J_2]$ mit $R_2(SO_4)_3$, starkes Konz. des Filtrats über H_2SO_4 in der Leere und Pressen. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, (1879) XVI, 4).

L^2. *Allgemeine Charakteristik.*

Zur Ergänzung sind die Angaben unter den „Trennungen" [Hauptbinweise unter a)] und im Abschnitt M. heranzuziehen.

a) Formel, Aussehen und wichtigste Kennzeichen.

1. Sog. **Hydride** der Ceritmetalle [S. 559] sind grauschwarz und unbeständig, wenn sie durch Sättigen der Metalle mit H bei 20° erhalten sind; metallisch-grau und von kristsch. Bruch nach Sättigung bei 600° und 800° und Abkühlen in der Leere. Die von Ce und Ce-Mn sind selbstentzündlich. Wahrscheinliche Sättigungs-Konz. für Zimmertemp. und Atm.-Druck für Ce 1.89 % H (214 ccm auf 1 g Metall), für La-Mischmetall 1.94 % H (220 ccm H auf 1 g) (ber. für CeH_3 und LaH_3 240 und 242 ccm, 2.11 und 2.13 %). Der eigentümliche Verlauf der Isothermen läßt sich durch die nach den Beobachtungen mögliche Annahme einer kontinuierlichen Absorption von H nicht erklären, ähnelt aber dem Fall, daß Metall und H zwei miteinander nicht mischbare feste Lsgg. bilden. A. SIEVERTS u. G. MÜLLER-GOLDEGG (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 71, 73, 90, 94, 95). Dasselbe gilt wohl für die „H-Verbb." des Pr und Nd. SIEVERTS u. MÜLLER-GOLDEGG (90, Fußnote 3).

2. Oxyde haben meist die Formel R_2O_3, die in manchen Fällen wohl zu vervielfachen ist. Bei verschiedenen Temp. werden vielfach verschiedene Kristallarten erhalten. [S. unter M^1, a).] Von höhern Oxyden ist CeO_2 bestän-

diger als Ce_2O_3 (das Umgekehrte gilt für die Salze); auch Tb_4O_7 ist sehr stabil, während $Pr_4O_7(Pr_6O_{11})$ und namentlich Nd_4O_7 unbeständiger sind. Die Verbb. R_2O_3 sind amorph, werden erst in hoher Temp. kristsch. und beginnen erst in noch höherer, sich zu verflüchtigen oder zu dissoziieren. Sie lösen sich, auch nach starkem Glühen, in Säuren; verschieden leicht je nach der Ausgangsverb., die auch das Aussehen beeinflußt, und nach der Stärke des Erhitzens. — In dem aus den Mineralien durch Glühen der Oxalate dargestelltem braunroten *Ceritoxyd-Gemenge* wirkt CeO_2 katalytisch als O-Überträger auf Pr_2O_3 und Nd_2O_3. R. MARC (*Ber.* **35**, (1902) 2374); R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 3745). Außerdem sind in dem Gemenge wohl salzartige Verbb. von CeO_2 mit R_2O_3 vorhanden, denn CeO_2 kann die Rolle einer Säure spielen, B. BRAUNER (*Ber.* **14**, (1881) 1944), und die Unlöslichkeit des CeO_2 in Säuren ist in dem 40 bis 50% CeO_2 aufweisenden Gemenge nicht mehr vorhanden. — *Ytteritoxyd-Gemenge* sind gelblich bis rötlich. Die Farbe wird stärker gelb bei wachsendem Gehalt an Tb_2O_3 und erhält einen rötlichen Ton durch Er_2O_3 und verwandte Oxyde. — Die *höchsten Oxyde* sind nicht als Peroxyde, sondern als Ozonide aufzufassen. B. BRAUNER (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 525).

Die *Hydroxyde* haben verschiedene Basizität [S. 590]. $La(OH)_3$ färbt Lackmuspapier blau und zieht, wie auch $Pr(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $Y(OH)_3$ und $Er(OH)_3$, leicht CO_2 aus der Luft an. — Die Hydrate der *höhern Oxyde*, denen früher die Formel R_4O_9,aq. zugeschrieben wurde, während sie jetzt als $R(O_2H)(OH)_2$ angesehen werden, geben O schon bei gewöhnlicher Temp. ab.

3. Stickstoffverbb. Die *Nitride* haben die Zus. RN; sind meist dunkel gefärbte, schon durch Luftfeuchtigkeit zersetzliche M. M.

Von den *Nitraten* $R(NO_3)_3$ krist. die meisten mit 5 oder 6 Mol. H_2O. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1344). Die Verbb. mit $6H_2O$ liefern durch Entwässern über H_2SO_4 bei La und Ce solche mit 4 und 1 Mol., bei Y solche mit 5 und 3 Mol. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 104, 105, 109, 137). — Ll. in W. und A.; l. in Aceton, in konz. HNO_3. — Beim Erhitzen entstehen zunächst basische Nitrate, von denen die der Ytteriterden noch l. in W. und kristallisierbar sind, dann stärker basische, die sämtlich unl. in W. sind, und zuletzt R_2O_3.

Doppelnitrate, $Me_2^IR(NO_3)_5$,aq., die sich aus W. unzers. umkrist. lassen, bilden besonders die Ceritmetalle mit ein- und zweiwertigen Elementen. R. BUNSEN (*Ann.* **105**, (1858) 40). Von den Alkalidoppelnitraten krist. nur die mit (NH_4) und Rb mit 4 Mol. H_2O, die andern mit weniger. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 304). Die gemischten NH_4-Cerit-Nitrate krist. um so schwieriger, je mehr der Gehalt an La abnimmt. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 229). Die beim Eindampfen zur fraktionierten Krist. [S. 458] der mit kleiner Flamme erhitzten sauren Nitratlsg. auf der Oberfläche erscheinenden Kriställchen haben wahrscheinlich weniger als 4 Mol. H_2O. R. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 390). Die Na-Doppelnitrate (des Pr und Nd) krist. mit verschiedenem H_2O-Gehalt (z. B. $Na_2Pr(NO_3)_5,H_2O$) in winzigen feinen Nadeln, die nur schwierig von der Mutterlauge befreit werden können. C. VON SCHEELE (*Ber.* **32**, (1899) 413). — Farbe und Achsenabstand der Ceritverbb. $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ geben ein gutes Hilfsmittel zur Schätzung der Menge der einzelnen in einem Gemisch. Rein grünes mit Achsenabstand $< 38^0$ enthält La in um so größerer Menge, je geringer der Abstand ist.

Rein rosafarbenes, bei dem die optische Achse senkrecht zur Symmetrieebene ist, enthält Pr bei einem Achsenabstand von 44 bis 38°, auch La bei kleinerem. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 324). Die Beständigkeit der Doppelnitrate des NH_4, VON SCHEELE, C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **6**, (1885) 477), und der zweiwertigen Elemente, z. B. des Mg, E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019), gegen W. und HNO_3 nimmt in der Reihenfolge La, Ce^{III}, Pr, Nd, Sm, Tb- und Y-Gruppe ab. Die Beständigkeit der Nitrate und Doppelnitrate kann durch $Bi(NO_3)_3$ erhöht werden. — Die isomorphen Doppelnitrate der Ceritmetalle und des Gd mit zweiwertigen Elementen (Mg, Mn, Zn, Ni, Co) $[Me_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O]$ sind $[Me(OH_2)_8]_3[R(NO_3)_6]_2$ zu formulieren. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 27). Es sind tafelförmige trigonal-skalenoedrische, sehr hygroskopische (außer Gd) Kristalle, die sich beim Erhitzen im Trockenschrank schon zers., ehe sämtliches H_2O entwichen ist, und basische Salze bilden, die sich nicht mehr klar in W. lösen. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 314). Me^{II} läßt sich nicht durch (UO_2) ersetzen. G. CAROBBI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 406).

4. Schwefelverbb. — Die normalen *Sulfide* sind R_2S_3, von verschiedener Färbung, durch h. W. leicht zersetzbar. Einige Elemente (La, Ce^{IV}, Pr) bilden auch Verbb. RS_2, die mit Säuren H_2S_2 entw.

Die *Sulfite* des Y, Er und Sm krist. mit 3 Mol. H_2O, das des Di mit 6, des Yb mit 9. A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 144).

Die *Sulfate*, $R_2(SO_4)_3$,aq., sind im allgemeinen wl. und krist. bei gewöhnlicher Temp. meist mit 8 oder auch 9 Mol. H_2O. — Durch Entwässerung über H_2SO_4 läßt sich beim Y aus dem 8-Hydrat kein anderes erhalten, während bei den Ceritsulfaten aus den 8-Hydraten Verbb. mit 5, 4 und 2, aus den 9-Hydraten solche mit 6 und 3 Mol.H_2O entstehen. LÖWENSTEIN (109). — L. in Alkalisulfaten und in konz. $(NH_4)C_2H_3O_2$. Sd. NaOH verwandelt in $R(OH)_3$, sd. Oxalsäure langsam in $R_2(C_2O_4)_3$. — *Saure Sulfate*, $R(HSO_4)_3$, liefern beim Erhitzen zunächst $R_2(SO_4)_3$, wobei die letzten Reste $[HSO_4]'$ schwer zu entfernen sind, dann basische Sulfate, $R_2O_2(SO_4)$ und schließlich R_2O_3. — Die *Hydrazindoppelsulfate* [S. 566] haben, außer bei Sc, die Formel $(N_2H_5)R(SO_4)_2,1^1/_2H_2O$. Von ihnen fallen die Cerit-Verbb. bei etwa 80° als wl. kristsch. Ndd., die Tb-Verbb. bei längerem Kochen, die Ytterit-Verbb. erst beim Eindampfen. U. MÜLLER; R. J. MEYER u. U. MÜLLER. — Die *Alkalidoppelsulfate* sind swl. in konz. Alkalisulfatlsg. in der Ceritgruppe, leichter l. in der Tb-, ll. in der Ytteritgruppe.. [*A. T.*] Die Ceritdoppelsulfate fallen (gestört durch starke Säuren, namentlich H_2SO_4) als kristsch. Ndd., u. Mk. kleine Linsen und abgerundete Stäbchen (Länge bei Ce 4 mikr., Di 10 mikr.) beim Na-, Scheibchen (4 bis 6 mikr.) beim K-Salz. Tl_2SO_4 fällt langsam farblose sechsseitige Tafeln (bis 100 mikr.). Grenze der Fällung (Na-Salz) bei La 0.00004 mg, Ce 0.00002, Di 0.00007 mg. Die Doppelsalze werden zers. durch Na_2CO_3, Oxalsäure und $K_4Fe(CN)_6$. H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 144). — *Nitratsulfate*, die $Ce(NO_3)(SO_4),H_2O$ entsprechen, aber $1^1/_2 H_2O$ haben, gibt es von sämtlichen Elementen der Cerit- und Ytteritgruppe. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, (1906) 291).

5. Halogenverbb. — Die *Fluoride* bilden [zum Unterschiede von denen des Zr] keine Doppelfluoride, $ScFl_3$ ausgenommen. A. WASSJUCHOW (*Beiträge z. Kenntnis der Komplexbild. u. Löslichk. von Verbb. selt. Erden*,

Dissert., *Berlin* **1912**, 28). — Sie sind [entgegen den Chloriden] nicht hygroskopisch. Die Ceritmischfluoride [S. 566] sind rosarot, werden bei 200° bis 300° nicht zers., schm. bei etwa 900° zu einer klaren Fl., bei schnellem Erhitzen ohne merkliche Zers. SCHEIDEMANDEL (40).

Subchloride RCl_2 sind vom Sm und Eu bekannt. — Die *wasserfreien Chloride* RCl_3 (aus den Oxyden in HCl bei Weißglut [S. 568]) bilden geschm. großblättrige, glänzend kristsch. M. M. oder amorphe Pulver. $CeCl_3$ (aus CeO_2) weiß, geschm. und pulvrig; $NdCl_3$ ziegelrot; YCl_3 weißes Pulver oder großblättrige seidenglänzende kristsch. Schmelze; $HoCl_3$ gelblich grau; Chloride aus Monazit grauweiß oder ziegelrot, aus Xenotim gelblichgrau. Sie schm. bei Rotglut, sind erst in lebhafter etwas flüchtig, die der Ceritgruppe anscheinend im allgemeinen weniger als die der Gadolinitgruppe; unter jenen $DiCl_3$ oder $NdCl_3$, unter diesen YCl_3 am leichtesten. Die kristsch. rauchen frisch dargest. an der Luft nicht, ziehen aber allmählich Feuchtigkeit an und zerfließen. L. in W. mit merklicher Wärmetönung. (Xenotimchloride) oder ohne (Monazitchloride) PETTERSSON (6). Außer in W. ll. in A., etwas (mehr nur YCl_3) l. in Pyridin, sonst unl. in org. Mitteln. — Ytteritchlorid (R = 100.16) ist ein rötlichgelbes Pulver, das bei 850° bis 900° zu einer klaren bernsteingelben Fl. schm., die zu einer grauen M. erstarrt. Erheblich flüchtig bei der Elektrolyse der Schmelze. J. F. G. HICKS (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1620). — Die *wasserhaltigen Chloride* krist. mit 6, 7 oder $7^1/_2$ Mol. H_2O [in abgestumpften, schiefen Prismen, HERMANN]; sind sll. in W. und A., an der Luft zerfließlich. — Die Chloride der Y-Metalle sind schwerer l. als die der Er-Metalle. L. HERMANN (*Dissert.*, *München* **1905**, 67). — Bei 120° entstehen unl. Oxychloride, ROCl,aq. — *Doppelchloride* sind hauptsächlich nur mit schwach elektropositiven Metallen (Sb^{III}, Bi^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Au^{III}, Pt^{III}, Pt^{IV}) bekannt.

Bromide und *Jodide* sind leicht zerfließlich, schm. sehr niedrig und zers. sich leicht. Von den Doppelsalzen gilt etwa dasselbe wie von den Chloridkomplexen.

Die *Chlorate* sind viel unbeständiger als die *Perchlorate*. — Die *Bromate*, $R(BrO_3)_3,9H_2O$, der Ceritgruppe sind hexagonale, miteinander isomorphe Prismen von verschiedenem Schmp. und verschiedener Löslichkeit [s. bei diesen]. Gehen bei 100° (außer $Ce(BrO_3)_3, 9H_2O$, das etwas über 49° zers. wird) bei 100° in die Verbb. mit 4 Mol. H_2O, bei 150° (Pr-Verb. bei 130°, bei 150° zers.) in die wasserfreien über. CH. JAMES u. W. J. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 916). [Über die Ytteritbromate s. z. B. S. 493.] — *Jodate* und *Perjodate* sind bekannt. Die ersteren sind wl. in W., aber (Unterschied von Zr und Th) ll. in HNO_3.

6. Phosphate. — Nach der Zus. und der optischen Einachsigkeit stehen sich nahe nach E. BERTRAND (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1880) 58; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 294):

	Rhabdophan	Phosphocerit	Kryptolith	Xenotim
R_2O_3	67.20	67.38	67.40	62.13
P_2O_5	27.70	29.66	27.37	37.87

7. Kohlenstoffverbb. — Die *Carbide* [nach 1. unter L^1, f^1), S. 572]) (mit bis 80% Metall, C teilweise als Graphit) sind metallglänzende kristsch. spröde geschm. M. M., je nach dem Ausgangsgut weiß, gelb oder grau, PETTERSSON (II, 7; III, 2421); (nach 3. unter L^1, f^1) [S. 572]) (bis 4% C als Graphit) gleichförmige schwärzliche, auf frischem Schnitt goldgelbe kristsch. M. M. [Einw. von W. s. S. 592.] DAMIENS.

Von *Carbonaten* treten neben den normalen $R_2(CO_3)_3$, aq. basische $R(OH)CO_3$, aq. außer in der Cerit- namentlich in der Ytteritgruppe auf. — Die normalen Ceritcarbonate [S. 574] fallen (durch mit CO_2 gesättigte $NaHCO_3$-Lsg.) zunächst amorph, gehen aber bald in bronzeartig-metallglänzende große Schuppen [$R_2(CO_3)_3$, $8H_2O$] über. J. PREISS u. A. DUSSIK (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 280). Die Struktur ist CO_3=R-CO_3-R=CO_3 mit verschieden starken Bindungen des $[CO_3]''$. PREISS u. DUSSIK (286); J. PREISS u. N. RAINER (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 297). — Basische Ceritcarbonate $R(OH)CO_3$, die durch Kochen von $R_2(CO_3)_3$ mit W. enstehen, haben die Konstitution $(OH)_2$=R-CO_3-R=CO_3. PREISS u. DUSSIK (283); PREISS u. RAINER (296). — Die *Doppelcarbonate*, die leicht durch Lösen von $R(OH)_3$, $R_2(CO_3)_3$ oder $R_2(C_2O_4)_3$ in konz. Alkalicarbonatlsgg. entstehen, haben die Formeln $(NH_4)R(CO_3)_2$, 2 oder $3H_2O$; $KR(CO_3)_2$, $6H_2O$; $Na_3R(CO_3)_3$, 10 bis $12H_2O$. Es sind perlmutterglänzende Schüppchen. HILLER; R. J. MEYER. Die flockigen Ndd., die Na_2CO_3 in Ceritlsgg. erzeugt, krist. im Übsch. des Reagens nach einiger Zeit mkr. Bei La ist der Nd. in 30 Min. vollständig in blasse ovale Blättchen und Distelköpfe (40 bis 70 mikr.) umgewandelt, bei Ce etwas langsamer in Stachelkugeln und spitze Rauten (10 bis 40 mikr.), bei Di in frühestens 1 Stde. in kristsch. Knöllchen (12 bis 20 mikr.). Grenze der Rk. für La bei 0.00006 mg, Ce 0.00005, Di 0.0001. H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 144 [I]).

Die *Formiate* der Ceritgruppe fallen aus Lsgg. in starken Säuren durch $(NH_4)CO_2H$ oder KCO_2H, aus Lsgg. der Acetate durch Ameisensäure, schneller in der Wärme, als wl. pentagondodekaedrische lebhaft polarisierende mkr. Scheinkristalle (50 bis 70 mikr.), bei Verunreinigung als strahlige Scheiben (80 bis 120 mikr.) mit schönem Polarisationskreuz, bisweilen auch als kleine Stäbchen. Löslichkeit in W. nach CLEVE bei La 1 : 421, Ce 1 : 369, Di 1 : 220 (MARIGNAC 1 : 128 bis 1 : 160, wohl wegen des ungleichen Verhaltens der beiden Bestandteile). H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 72 [III]).

Die normalen *Acetate* enthalten, mit Ausnahme derer des La und Pr, 4 Mol. Kristallwasser. K. A. VESTERBERG (*Z. anorg. Chem.* **94**, (1916) 374). Die der Ceritgruppe krist. u. Mk. schwierig, schneller beim Reiben; La-Verbb. aus sirupdicker Lsg., besonders beim Erwärmen, in dünnen Prismen (700 mikr.), die sich träge in W. lösen. Konz. Ce-Lsgg. werden durch gelindes Erwärmen getrübt (wohl beginnende Zers.), beim Erkalten wieder geklärt; keine Kristalle. Die Pr-Verb. scheint mit der La-Verb. Mischkristalle zu bilden. Die Di-Lsg. liefert viel schwieriger undeutliche Körner. BEHRENS (III, 72). — Von den *Doppelacetaten* [der Ytteritgruppe] scheiden sich die des NH_4 aus stark konz. Lsgg., namentlich beim Umrühren unter Eiskühlung, in sehr kleinen, haarförmigen Kristallen ab. Die K-Salze (wohl $KR(C_2H_3O_2)_4$, $4H_2O$) sind deutlich ausgebildete, denen der einfachen Acetate ähnliche Kristalle. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ liefert keine Doppelverbb. L. HERMANN (*Dissert.*, *München* **1905**, 53). — Doppelacetate mit Guanidin sind $[C(NH)\text{-}(NH_2)_2.]R(C_2H_3O_2)_4$. Mit Harnstoff entstehen $R(C_2H_3O_2)_3$, $3CO(NH_2)_2$. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 33).

Die *Acetylacetonate* der Ytteritmetalle werden aus h. A. oder Benzol, in denen sie reichlich l. sind, in Nadeln erhalten. G. URBAIN u. E. BUDISCHOVSKY (*Compt. rend.* **129**, (1897) 620). Sie sind, weil die höchste Koordinationszahl der Elemente 6 ist, koordinativ gesättigte innere Komplexsalze:

$\left[R\left\langle\left(\begin{matrix} O\cdot C\langle^{CH_3}_{CH} \\ O{:}C\langle_{CH_3} \end{matrix}\right)_3\right]$. G. JANTSCH u. E. MAYER (*Ber.* **56**, (1920) 1579). Ähnliches gilt für die Dibenzoylmethanverbb. Die Addition von NH_3,$C_6H_5.NH_2$,C_5H_5N und $CH_3.CN$ kommt dadurch zustande, daß der für das seltene Erdelement koordinativ gesättigte Acetylacetonat-Komplex als solcher noch freie Affinitätsbeträge besitzt. JANTSCH u. MAYER (1580).

Die Salze *höherer Fettsäuren* geben keine erwähnenswerten mikrochem. Rkk. BEHRENS (III, 73).

Die *Glykolate* sind wegen ihres geringen äq. Leitvermögens [s. besonders das Gd-Salz] innere Komplexsalze und haben die allgemeine Formel $R\left[\left\langle\begin{matrix} O-CO \\ | \\ \underset{H}{O}-CH_2 \end{matrix}\right]_3$. Das Leitvermögen ist erheblich kleiner als bei den Acetaten und Phenylacetaten. Das Verhalten gegen die üblichen Fällungsmittel ist normal wegen der lockeren Nebenvalenzbindung des Metalls mit dem O der OH-Gruppe. Unter sich unterscheiden sich die Glykolate durch den verschiedenen Kristallwassergehalt (bei den Ceriterden Null, bei den Ytteriterden 2), durch die Kristallgestalt (bei La, Pr, Nd, Sm harte Körner; bei Gd und Y weiche feine Nadeln) und durch die Löslichkeit [S. 604]. A. GRÜNKRAUT (*Dissert., Zürich* **1913**, 26); G. JANTSCH u. A. GRÜNKRAUT (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 309).

Die *Oxalate*, die wl. in W., in Mineralsäuren und in Oxalsäure sind, fallen meist klumpig zusammengeballt oder in Flocken aus, werden bald, namentlich in der Wärme, kristsch. — Mkr. Kristalle (bei La, Ce, Y, Er, Zr, Th), die zwischen gekreuzten Nicols bestimmt auslöschen. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 113). Aus den Lsgg. der Acetate, auch aus verd. der Nitrate, Sulfate und Chloride der Ceritmetalle in mkr. monoklinen Stäbchen, Nadeln oder Sternchen (80 mikr.); bei genügender Verd. und reichlicher Oxalsäure in einigen Stunden fast vollständig. Zur Unterscheidung der Ceritelemente ungeeignet. BEHRENS (III, 73). Bei Ce und Di Kreuze, bei La Nadeln und lange Rauten in Garben. BEHRENS (I, 144). Die Fällung ist bei genügender Verd. und reichlichem Zusatz von Oxalsäure in einigen Stunden fast vollständig. BEHRENS (III). Grenze der Rk. für La 0.00006 mg, Ce 0.00004, Di 0.0001. BEHRENS (I, 144). Aus Y-Er-Lsg. bei starkem Zusatz von HCl mkr. Kreuze (25 mikr.; Grenze 0.005 mg Y), sonst außerordentlich fein kristsch. Aus der Lsg. dieses Nd. in $(NH_4)_2CO_3$ oder (Grenze 0.00003 mg Y) aus der Lsg. von $(Y,Er)_2(CO_3)_3$ in $(NH_4)_2CO_3$ durch ein wenig $(NH_4)_2C_2O_4$ nach wiederholtem Erwärmen unter Ersatz des W. und des $(NH_4)_2CO_3$ tetragonale Pseudooktaeder (10 bis 25 mikr.). BEHRENS (I, 145). KHC_2O_4 gibt mit den Nitrat-Lsgg. der Y-Gruppe fein kristsch. Ndd. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 426). — Aus der w. Lsg. der Oxalate in konz. HNO_3 oder HCl beim Erkalten größere Prismen (150 mikr.), die C_2O_4 und NO_3 oder Cl enthalten. BEHRENS (III, 73). — Die bei 50° gefällten Oxalate des La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy und Er haben 10 Mol. H_2O, das des Yb 7 Mol. E. BODLAENDER (*Beiträge zur Systematik der selt. Erden, Dissert., Berlin* **1915**, 14). Auch andere Hydrate sind bekannt.

Malonate der Ceritmetalle sind flockige Ndd., ll. in der freien Säure, BEHRENS (III, 74); mikrokristsch., die der Ytteritmetalle lange Spieße. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 190). — *Succinate* erscheinen, wenn man zu verd. Cerit-Lsgg. einige Kriställchen bei den Acetaten von Bernsteinsäure, bei den Nitraten und Chloriden von Ammoniumsuccinat setzt und bedeckt $^1/_2$ Stde. stehen läßt, in charakteristischen sphäroidischen Aggregaten oder prisma-

tischen Kriställchen, die eine Gruppierung nach La, Sm, (Pb) einerseits, nach Ce, Pr, Nd (Th) andererseits gestatten. Lanthan: Farblose glashelle Rhomboide (200 bis 300 mikr.), bisweilen keilförmig verzerrt und zu grobstrahligen Sternen verwachsen. Spitzer Winkel 64°. Sehr starke positive Doppelbrechung; Auslöschungswinkel 20°. Die dünnsten Blättchen zeigen im durchgehenden Lichte lebhafte Interferenzfarben und leuchten zwischen gekreuzten Nikols weiß auf. Dickere geben Polarisationsfarben zweiter und selbst dritter Ordnung. Dadurch auch im dichten Gewirr der Sphäroide aufzufinden. Bernsteinsäure liefert aus Acetat-Lsgg. schneller kleinere Kristalle, meist spitzige Rauten. Samarium: Aus Nitrat-Lsgg. wie die Kristalle aus $La(C_2H_3O_2)_3$ (40 bis 100 mikr.), ungleich weniger doppelbrechend und ohne Auslöschungsschiefe. Erscheinen beim fraktionierten Erwärmen k. gesättigter $Di_2(SO_4)_3$-Lsgg. bis zum beginnenden Sieden vorherrschend in Lsgg. des letzten Anteils. Ähnliche Kristalle treten in Lsgg. der Gadolinitmetalle auf. Das dreiwertige Cerium und Praseodym liefern besonders stachlige und wollige Büschel und Quasten (200 bis 400 mikr.), die Distelköpfen und Samenkronen von Löwenzahn vergleichbar sind, bräunlich durchscheinend, im auffallenden Lichte bläulichweiß, Neodym (und Thorium) weit kleinere (50 bis 80 mikr.) glatte bräunlich durchscheinende Scheiben und Sphäroide, die zwischen gekreuzten Nikols Polarisationskreuze zeigen und beim Wachsen undurchsichtig, im durchgehenden Lichte schwarz, im auffallenden rein weiß werden. Bei Nd treten auch, meist danach, die oben erwähnten Stäbchen und Nadeln auf. Die Succinate bilden Mischkristalle miteinander. Behrens (III, 74). — *Ammoniumpyrotartrat* erzeugt in Cerit-Lsgg. klumpige Ndd., ll. in der freien Säure. Behrens (III, 74).

Von *Benzoaten* scheidet Ammoniumbenzoat das des La in durchsichtigen Spießen, des Ce in weißen faserigen Klumpen, des Nd in weißen Körnern ab. Behrens (III, 79). — Die *Salicylate* krist. u. Mk. ähnlich wie die Oxalate. Die Rk. ist ebenso empfindlich und ebensowenig brauchbar zur Unterscheidung der einzelnen Ceritelemente. Behrens (III, 79). Die Salze der Ceritmetalle, $R(C_6H_4.OH.CO_2)_3, xH_2O$ (x = 1 bei La, Ce, Pr, Nd; $1^1/_2$ bei Sm), bilden scharf begrenzte Prismen, vielleicht rhombisch. W. Marzahn (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Königsberg* (Berlin) **1910**, 17).

Pikrate, $R[C_6H_2(NO_2)_3O]_3$, aq., bilden gut definierte Kristalle, die der Di-Gruppe orangegelbe große Platten und Säulen, die der Y-Gruppe kleine Bündel gelber Nadeln; viel leichter l. in h. als in k. Wasser. L. M. Dennis u. F. H. Rhodes (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 807, 810). Der H_2O-Gehalt beträgt 7 bei La, 10 bei Pr, 11 bei Ce, 12 bei Nd, 13 bei Sm. Es sind verschieden getönte (mit überwiegender starker Gelbfärbung) prismatische bis tafelförmige Kristalle ohne scharfe Endbegrenzung. Äußerst explosiv. Marzahn (40). Die Löslichkeit steigt von der Ce- zur Er- zur Y-Gruppe.

Aethylsulfate, $R(C_2H_5.SO_4)_3, 9H_2O$, krist. ausgezeichnet und leichter als die viel leichter l. $Mg_3R_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$. Die Löslichkeit nimmt von der Ce- zur Tb- zur Y-Gruppe zu und ist auch [vgl. S. 423, 469, 503, 529] bei den Salzen der Elemente jeder dieser 3 Gruppen verschieden. Leicht verseifbar. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 229, 251, 270). — Die „reinen" des Handels sind nach den spez. Geww. Gemenge. F. M. Jaeger (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **33**, (1914) 354). — *Sulfonate* des Ce^{III} sind l. in W. und krist. meist sehr leicht daraus. G. T. Morgan u. E. Cahen (*Pharm. J.* **78**, {[4] **24**,} (1907) 428). — Die m-*Nitrobenzolsulfonate*, $R[C_6H_4(NO_2)SO_3]_3, 6H_2O$, die leicht von der Mutterlauge zu befreien sind, zeigen bei demselben Element einen bedeutenden Unterschied der Löslichkeit in der Wärme und in der Kälte, bei verschie-

denen Elementen einen ziemlich bedeutenden Löslichkeitsunterschied. Die des La, Ce, Pr und Nd krist. in dünnen Schuppen mit 6 Mol. H_2O und sind isomorph, die des Sm, Gd und Y krist. sehr schnell kompakt mit 7 Mol. H_2O und sind isodimorph mit den ersteren. O. HOLMBERG (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902/3) II, Nr. 5, 39; *Om framställning af ren Neodymoxid usw., Akad. Afh., Uppsala* **1906**, 71; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 104).

Pyridindoppelchloride, $3C_5H_5N.HCl, RCl_3$, der Ceritelemente sind nur mit $^1/_2$ Mol. $C_2H_5.OH$ beständig und bilden [vorwiegend Sm] weiße prismatische Täfelchen, die an der Luft zerfließen und außerordentlich ll. in W. sind. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 61 [Schreibmaschinenschrift]).

Dimethylphosphate, $R[(CH_3)_2PO_4]_3$, sind bis auf die La- und Ce^{III}-Verb., wasserfrei. Die Löslichkeit steigt von der Y-Er- zur Tb- zur Ce-Gruppe. J. C. MORGAN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 11, 14, 16). [Vgl. a. S. 529.]

8. Metallverbb. — *Silikate.* — Porzellan wird durch Einbrennen (1450°) des Phosphats des Nd rosenrot mit sehr schwachem Stich ins Blaue, der mit zunehmender Schichtdicke oder Konz. immer mehr zurücktritt, durch das des Pr (zweckmäßig mit etwas La) lauchgrün, durch das des Di (mit viel La und Spuren Sm) rosenrot, etwas weniger leuchtend als bei Nd. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 149).

Chromate, $R_2(CrO_4)_3, 8H_2O$, zeigen sehr abweichende Löslichkeiten. [Siehe S. 425, 470, 530.]

Wolframate sind von verschiedenen Säuren dargestellt worden. — Die Verbb. von $(Ce, La, Pr, Nd)_2O_3$ mit andern Metalloxyden und $16WO_3$ [s. z. B. $3(NH_4)_2O, Nd_2O_3, 16WO_3, 20H_2O$ und $5Ag_2O, La_2O_3, 16WO_3, 4H_2O$] können zu demselben Typus gehören oder zu zwei Typen: $Nd(W_2O_7)_4R_5$ und $R_6[(W_2O_7)_4La]$-O-$[La(W_2O_7)_4]R_6$. A. MIOLATI (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, (1908) 456). Die natürlichen Wolframate sind Salze des Radikals $[RO^{\cdot\cdot}]$; so nach W. PETTERSSON (*Geol. Fören.* **12**, Nr. 4, 70) der Gadolinit. Künstlich wurde $(YO)_2WO_4$ erhalten. A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 153).

An *Silicowolframaten* weisen Ce, La und Pr (1) normale Salze $2R_2O_3, 3(SiO_2, 12WO_3), 81H_2O$ [über die abweichenden Schreibweisen von WYROUBOFF s. bei den einzelnen Verbb.] auf von sehr schwacher positiver Doppelbrechung, die immer in trigonalen Tafeln (Pseudorhomboedern), bei niedriger Temp. [vgl. Ce und W] auch in monoklin prismatischen Formen und in Zwillingen erhalten werden können und streng isomorph (isogon) mit den Salzen des Ca, Sr und Th sind; (2) saure Salze $R_2O_3, H_2O, 2(SiO_2, 12WO_3), 36H_2O$ mit starker negativer Doppelbrechung in triklin pinakoidalen (dick prismatischen) Formen. Beim Nd, Sm und Gd tritt dazu ein normales Salz mit 78 Mol. H_2O, das, wie das mit 81 Mol. H_2O, trigonal, aber mit starker negativer Doppelbrechung ist. Die Verbb. des Y, Tb und Yb unterscheiden sich von denen des Ce, La und Pr durch ein optisch negatives normales Salz mit 78 Mol. H_2O, von denen des Nd, Sm und Gd durch das Fehlen des normalen Salzes mit 81 Mol. H_2O und von allen 6 Elementen durch das Vorhandensein eines sauren Salzes $R_2O_3, H_2O, 2(SiO_2, 12WO_3), 49H_2O$. Erbium gibt kein normales Salz, dagegen ein saures $R_2O_3, H_2O, 2(SiO_2, 12WO_3), 51H_2O$, das kristallographisch mit den normalen Salzen mit 78 Mol. H_2O übereinstimmt. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1896)

281 [I]; **28**, (1905) 204 [II]). [S. a. ds. Handb. III, **1**, 1438 und weiter unten im Abschnitt b).] Die Kristallform ist vorwiegend vom Anion und H_2O bedingt, W. MUTHMANN (*Ber.* **31**, (1898) 1829); sehr ähnlich der vieler anderer Silicowolframate. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 231). Nach seinen Silicowolframaten gehört Gd zur Ce-, im besonderen mit Sm zur Nd-Gruppe. WYROUBOFF (II, 209).

Molybdate. — Mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ bilden La, Ce^{III}, Pr Nd und Sm Doppelparamolybdate vom Typus $(NH_4)_3MeMo_7O_{24}$, $12H_2O$, die Ytteritmetallverbb. unl. amorphe Ndd. Ce^{IV} gibt ähnlich wie Si Heteropolysalze. A. ROSENHEIM u. H. SCHWER (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 236).

Die *Ferrocyanide* sind weiße, mehr oder weniger dichte Pulver, die ohne Zers. getrocknet werden können. G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 451). Die Ndd. sind körnig. U. Mk. bei La zunächst klare Rauten (50 mikr.). Übsch. des $K_4Fe(CN)_6$ ändert sie zu tonnenförmigen Prismen und fällt farblose Sechsecke und hexagonale Prismen (30 bis 60 mikr.). Bei Ce farblose durchsichtige Körnchen (4 bis 6 mikr.), zum Teil abgerundete Würfel. Bei Di Sechsecke mit eingebogenen Kanten, radial geriefte Rosetten, Sterne und Dendriten (etwa 60 mikr.), von der Kante gesehen knopfförmig, die größten deutlich grau-violett. Grenze der Rk. für La und Ce bei 0.0001 mg, Di 0.00015. BEHRENS (I, 144).

b) Wertigkeit und Basizität.

Nach dem ziemlich stark basischen Charakter der Oxyde R_2O_3 (Leichtigkeit der Aufnahme von W. und CO_2, der Zers. von NH_4-Salzen, des Lösens durch selbst schwache Säuren zu normalen Salzen) und dem Verhalten vieler Salze (schwere Löslichkeit der Sulfate, Fluoride und Oxalate, geringe Flüchtigkeit der Chloride, Formel der Carbide und ihre Rk. mit W.) stehen die seltenen Erdmetalle dem *zweiwertigen* Ca, Sr, Ba und Mg näher als dem dreiwertigen Al. Wenn auch die Cerit- und Ytteritelemente in ihrem chem. Gesamtbild mehr Züge aufweisen, die dem kennzeichnenden Charakter der zweiwertigen Elemente gleichen als dem der schwach positiven dreiwertigen, so ergeben doch die Bestt. der spez. Wärme, der Atomwärme und des Mol.-Gew. der Verbb. die Dreiwertigkeit. WASSJUCHNOW (*Dissert.*, 40). — Nach den ältern Bestt. des At.-Gew. [s. in VI, **2**] zu 92 wurde das Ce als zweiwertig angenommen. — Die Zweiwertigkeit von Ce, La, Di, Y und Er folgt aus der Isomorphie von $CdSO_4$, $^8/_3H_2O$ mit den Sulfaten des Di und Y, aus den Beziehungen zwischen den Bromaten von Ce, La und Di zu denen der Mg-Reihe, aus den ähnlichen Eigenschaften der seltenen Erdmetalle mit den Alkalimetallen. DELAFONTAINE. Bei Annahme der Zweiwertigkeit ergibt sich aus der spez. Wärme des Ce-Wolframats 0.0821 die Mol.-Wärme 27.91, die mit derjenigen des $CaWO_4$ (Scheelits) (28.9 und 27.8) sehr nahe übereinstimmt. A. COSSA u. M. ZECCHINI (*Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 225).

Die für drei als niedrigste Wertigkeitszahl von andern Forschern angeführten Gründe sind nicht stichhaltig. Denn: 1. Die Einordnung in das periodische System, die sie fordern soll, wird, je mehr Elemente bekannt werden, um so gezwungener, sodaß man schon zur B. von Gruppen, die dem Grundgedanken der Periodizität der At.-Geww. widerspricht, schreiten muß. — 2. Die spez. Wärme ist von HILLEBRAND u. NORTON an unreinen Stoffen bestimmt, und es ist ungewiß, ob sie bei höherer Temp. nicht zur Zweiwertigkeit der Ceritelemente führen würde. Auch wird Be als einwertig angenommen, obgleich die spez. Wärme zur Formel Be_2O_3 führt. — 3. Die von MUTHMANN (*Ber.* **31**, (1898) 1829) aus den Siedepunkts-Konstanten und der Leitfähigkeit gezogenen Schlüsse sind hinfällig. — 4. Der Isomorphismus ist kein chem. Gesetz. Zwar haben nach URBAIN u. LACOMBE die Mg-Doppelnitrate der seltenen Erdmetalle dieselbe Formel und Form wie $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}$, $24H_2O$. Aber ihre Silicowolframate 2MeO, SiO_2, $12WO_3$, $27H_2O$ (Me = Ce, La, Di) gleichen nach Zus., Kristallform und optischen Eigenschaften der Verb. 2CaO, SiO_2, $12WO_3$, $27H_2O$, mit der sie zusammen krist., falls die Temp. nicht zu hoch und HNO_3 nicht zu stark übsch. ist. Andrerseits geben die seltenen Erden saure Salze und das Ca-Salz niedere Hydroxyde, die sich beide äußerst rein absetzen. ThO_2, SiO_2, $12WO_3$ krist.

mit 30 und mit 27 H_2O. Letzteres Salz gleicht dem entsprechenden der Ceritmetalle, die selbst bei 0° nicht mit 30 Mol. H_2O erhalten werden können. Trotzdem weisen Mischkristalle der Th- und Cerit-Verbb., die in allen Verhältnissen sich bilden, je nach der Temp. 27 oder 30 Mol. H_2O auf. G. WYROUBOFF u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 465). Über den strengen Isomorphismus der normalen Silicowolframate mit denen des Ca und Sr und die Notwendigkeit, der Tatsache, daß das dreiwertige Bi durch seltene Erdelemente vertreten werden kann, durch anderweitige Formulierung des Isomorphismus-Gesetzes, gerecht zu werden s. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **19**, (1898) 349; **28**, (1905) 226). Die teilweise Ersetzbarkeit der Erdalkalimetalle in ihren Verbb. durch viele seltene Erdmetalle (Isomorphogenismus) läßt sich durch die Bohr'sche Atomtheorie erklären, nach der besonders Zahl und Anordnung der Elektronen das chem. Verhalten eines Elements bestimmen. F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 16; *Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 136). Die Isomerieverhältnisse erlauben keinen Rückschluß auf die Wertigkeit des Metalls, wenn das Säuremol. sehr groß ist. Es bestimmt dann allein die Kristallform des Salzes. MUTHMANN (1831). — Auch Wolframate und Molybdate der seltenen Erdelemente sind mit denen der Erdalkalimetalle und des Pb isomorph.

Trotzdem die Dreiwertigkeit von La und Ce nicht zu bezweifeln ist, besteht keine Mischbarkeit, die Isomorphie wahrscheinlich machen würde, zwischen ihren Chloriden und Bromiden mit den Chloriden von Bi^{III}, Sb^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV} und den Bromiden des Bi^{III}, Sb^{III}, Sn^{IV}. Vielmehr sind Doppelsalze vorhanden. DEHNICKE. Sm bildet aus $SmCl_3$ ein $SmCl_2$ C. MATIGNON u. E. CAZES (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 417). Den zweiwertigen Elementen (z. B. Ca) gleichen Pr, Nd, Sm usw. nach der Formel der Carbide. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **131**, (1900) 595, 924).

Für die *Dreiwertigkeit* sprechen [Näheres in VI, 2 bei den einzelnen Elementen]: 1. Die Bestt. (auch die neuern) der spez. Wärmen der Elemente. — 2. Die Höhe der Durchlässigkeit des Ce (und La) für X-Strahlen. L. BENOIST u. H. COPAUX (*Compt. rend.* **158**, (1914) 689). — 3. Die Molekulargeww. der Chloride. Die mol. Gefrierpunktserniedrigung der wss. Lsg. ergibt $NdCl_3$ (gef. 68; ber. 66, für Nd_2Cl_3 76, für Nd_3Cl_3 95), $SmCl_3,6H_2O$ (gef. 65.6, entsprechend den von RAOULT gef. Werten $AlCl_3$ 64.5, $CrCl_3$ 65, $Al(NO_3)_3$ 65.4; ber. für $SmCl_2,4H_2O$ 43.6), $YbCl_3$ (gef. etwa 66). C. MATIGNON (*Compt. rend.* **133**, (1901) 289; *Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 273, 404, 443 [II]). Die Sdp.-Erhöhung in abs. A. führt zu $CeCl_3$ (gef. Mol.-Gew. 233, 230; ber. 246.5, für $CeCl_2$ 164), W. MUTHMANN (*Ber.* **31**, (1898) 1835); zu $PrCl_3$ (gef. 247.4), B. BRAUNER (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 65), $NdCl_3$ (gef. 253; ber. 250, für $NdCl_2$ 166.6), YCl_3 (gef. 172; ber. 195, für YCl_2 130). MATIGNON (II, 273, 436). Die Werte für $CeCl_3$ sind nicht einwandfrei, weil die übliche Konstante für A. 11.7 durch 13 ersetzt wurde. WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 118). Das Mol.-Gew. der Kristall-A. enthaltenden Chloride in sd. A. entspricht den Formeln $DiCl_3,3C_2H_5.OH$ und $LaCl_3,2C_2H_5.OH$. W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1904) 342, 348). Die Acetylacetonate haben in org. Lösungsmitteln meist doppelte Mol.-Größe, selten einfache. BILTZ (342, 349). — 4. Der Isodimorphismus der Nitrate und Sulfate (des La, Di, Y) sowie der m-Nitrobenzolsulfonate (des Y) mit denen des unzweifelhaft dreiwertigen Wimuts. G. BODMAN (*Ber.* **31**, (1898) 1237; *Om isomorfi meltan salter af vismut och de sällsynta jordmetallerna, Akad. Afh., Uppsala* **1906**). Durch den Nachweis der Analogie mit dem Bi ist die Trivalenz sichergestellt. G. URBAIN (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 31). — 5. Die aeq. Leitfähigkeit, deren Gefälle bei steigender Konz. der Lsg. um so größer wird, je höher die Wertigkeit des Kations (und die Basizität der Säure) ist. So ergibt sich nach BAUR die Dreiwertigkeit des La aus μ_{1024} (μ_{32}) für $^1/_3$ $La(NO_3)_3$ 126.5 (98.6), $^1/_3$ $LaCl_3$ 124.8 (99.0), also $\Delta = 27.9$, 25.8; während $^1/_2$ $Mg(NO_3)_3$ 117.5 (97.8), $^1/_2$ $MgCl_2$ 119.2 (101.2), $\Delta = 19.7$, 18.0. Für $^1/_6$ $La_2(SO_4)_3$ ist $\mu_{1024} = 87.8$, $\mu_{32} = 40.9$, also $\Delta = 46.9$, d. h. nahe dem Gefälle für zweiwertige Kationen (40). Aber das für dreiwertige (60) wird um so weniger erreicht, je kleiner die Leitfähigkeit ist (z. B. für $^1/_6$ $Cr_2(SO_4)_3$ 119.8 und 63.0, also $\Delta = 58.6$). MUTHMANN (1833). [Näheres

auch unter „el. Eigenschaften" und bei den einzelnen Elementen.] — 6. Die Formeln der Verbb. wie $NdCl_3, xNH_3$ sind einfach, bei Annahme einer Zweiwertigkeit der Elemente nicht. C. MATIGNON u. R. TRANNOY (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 288). — 7. Es besteht genaue Übereinstimmung in der Zus. der Selenite und der Chloroplatinate mit denen des $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdots}$ und $Cr^{\cdots}$. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **9**, (1875) Nr. 7; **9**ᵃ, (1877) Nr. 15, 10; *Ber.* **9**, (1876) 1056, 1142). — 8. Hydrolyse und thermische Dissoziation der Ceritcarbonate zeigen, daß drei verschieden stark gebundene CO_2-Mol. vorhanden sind. J. PREISS u. A. DUSSIK (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 286); J. PREISS u. N. RAINER (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 297). — 9. Die Ausflockung von As_2S_3-Sol durch YCl_3, $Ce(NO_3)_3$, die Komplexsalze von NH_4NO_3 mit Nd und Pr, $SmCl_3$, $EuCl_3$, $GdCl_3$, $DyCl_3$ und $ErCl_3$ ist in aequimol. Konz. gleich stark und ebenso stark wie durch dreiwertige Kobaltiake und Salze des In und Al. H. FREUNDLICH u. H. SCHUCHT (*Z. physik. Chem.* **80**, 564; *C.-B.* **1912**, II, 2027). [Vgl. für $Ce(NO_3)_3$ auch H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **73**, 385; *C.-B.* **1910**, II, 1113) und unter $Ce(NO_3)_3$.] — 10. Die Gerbung von Hautpulver durch die neutralen Lsgg. der Nitrate des La, Ce und Di ist dieselbe wie die durch Cr- und Al-Verbb. F. GARELLI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 532).

Für die *Vierwertigkeit* des Ce in manchen seiner Verbb. spricht die Ähnlichkeit des höheren Oxyds und seiner Salze sowie Doppelsalze mit den Verbb. des Zr, Th und anderer vierwertiger Elemente. Die typischen salzartigen Verbb. sind ausschlaggebender als die Legierungen, von denen die des Sm gegen die Vierwertigkeit sprechen würden. G. A. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **23**, (1914) I, 805). Daß Ce^{IV} mit Ti, Zr und Th in eine Gruppe gehöre, hat schon HERMANN und teilweise MENDELEJEFF ausgesprochen.

Die höchste *Koordinationszahl* ist 6. Dies geht z. B. hervor aus der Zus. der Doppelnitrate $M^{II}{}_3[R(NO_3)_6]_2, 24H_2O$ [Me^{II} = Mg, Zn, Mn, Co, Ni; R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd] und der Doppeloxalate $K_3[Y(C_2O_4)_3]$, $9H_2O$. G. JANTSCH u. E. MAYER (*Ber.* **56**, (1920) 1579).

Die *Basizität* [s. a. unter d[1]] ist für die dreiwertige Form größer als die anderer dreiwertiger Metalle. Nach der Fällbarkeit der Hydroxyde nähert sie sich bei La der des Ca, nimmt dann mit steigendem At.-Gew. bis zum Sm ab, wächst bei Gd und fällt in der Y-Gruppe von neuem mit zunehmendem At.-Gew. Das stark basische Y und das schwach basische Sc nehmen eine Sonderstellung ein. Am schwächsten basisch ist Ce^{IV}. [Vgl. besonders die fraktionierten Zerss. der festen Nitrate und die fraktionierten Fällungen der Lsgg. in den Abschnitten G., H. u. J.; S. 409, 435, 476, 490, 517, sowie 447, 471, 489, 513; auch W. HILLER (*Beiträge z. Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 10).] — Der durch das Potential gegen die H-Elektrode gemessene Beginn der Fällung durch Natronlauge, die zu stark basischen Salzen führt, ergibt abnehmende Basizität in der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Y, Sm. Denn es ist p_H (bei Mol./l) für La 8.35 (0.0133 $La(NO_3)_3$), Ce 7.41 (0.0133 $CeCl_3$), Pr 7.05 (0.0114 $PrCl_3$), Nd 7.02 (0.0133 $NdCl_3$) Y 6.78 (0.0133 YCl_3), Sm 6.83 (0.0121 $SmCl_3$). Die Erden liegen dann hinter Mg, zwischen Zn und Mn, mit Ausnahme von La und Ce etwa bei Co und Ni. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **127**, (1925) 2142). Da die basischen Nitrate des Pr und Nd weniger l. sind als die Oxychloride, treten Unterschiede bei $R(NO_3)_3$ und RCl_3 auf. Bei RCl_3 steigt die Spannung (nach anfänglichem wagerechten Verlauf bei $PrCl_3$) steil bis in die Nähe des Neutralpunktes (0.69 Volt). Bei $R(NO_3)_3$ verläuft sie anfangs (länger bei Nd) horizontal, steigt dann ziemlich schnell auf etwa 0.5 Volt, nun sehr wenig und erst dann wieder steil. J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 865). Ein Einfluß des Anions ist nicht vorhanden. BRITTON. — Dieselben beiden parallelen Reihen mit der Sonderstellung von Sc und Y ergeben die Inversionsgeschwindigkeit und

e Methylacetatkatalyse der Sulfate. B. BRAUNER u. SOAGR (*Z. Elektrochem.* **4**, (1908) 525). Auch nach der B.-Wärme der Sulfate aus den Oxyden mmt die Basizität der letzteren ab nach La, Pr, Nd, Sm. Die vier Oxyde ihen sich ein zwischen denen der Erdalkalimetalle und des Mg und nähern ch dem des Bleis. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **142**, (1906) 276). — Nach er zunehmenden Tension der Sulfate bei bestimmter höherer Temp. im Abschnitt c²), S. 593] bleibt nur La am stärksten basisch, Ce^{IV} wird es n wenigsten, die Ytteritelemente werden, außer Sc, stärker basisch als e Ceritelemente (außer La). M. GRÜNZWEIG (*Dissert., Darmstadt* **1913**, 12); WÖHLER u. M. GRÜNZWEIG (*Ber.* **46**, (1913) 1728). Eine ähnliche Reihe gibt wohl die Zers. der Nitrate. GRÜNZWEIG (14). — Nach der Hydrolyse er Carbonate scheint die Basizität der Ceritelemente der des Mg am nächen zu stehen. Doch hängt die thermische leichtere Abspaltbarkeit der eiden endständigen Mol. CO_2 [S. 584, 594] wohl nicht mit der Basenstärke usammen, sondern deren unteres Maß ist die obere Dissoziationsstufe, bei er das die beiden R-Atome verbindende CO_2 abgespalten wird, sodaß das eritelementatom in zwei Wertigkeiten dem Mg, in einer dem Ca nahe ıme. PREISS u. DUSSIK (285); PREISS u. RAINER (298). — Die Fällung ırch org. Basen scheint für Ce eine beträchtlich höhere Basizität als für ı. Pr und Nd zu ergeben, die sich sehr nahe stehen. B. L. HARTWELL *'hesis, Easton* **1903**, 11, 18). — Die Basizität nach der Fällung basischer hromate [Abschnitt M², e)] ist ähnlich der nach der Abscheidung der Hydr-yde. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 145).

Die Zunahme der Basizität mit steigender At.-Nummer erklärt sich daırch, daß, gegenüber dem Ansteigen der Kernladung, die zu einem Unterhied von nur 18 Einheiten führt, und damit der die Elektronen anziehenn Kraft, die Valenzelektronen immer mehr in eine höhere, von der Anehung des Kerns immer schwerer erreichbare Quantenbahn kommen, soß das Überwiegen der zweiten Änderung über die erste immer größer rd. Beim La ist die Bindung der Valenzelektronen gegenüber dem Y ırch den Eintritt der Valenzelektronen in eine höhere Quantenbahn gehwächt, sodaß die Verbb. mehr heteropolar werden, das La stärkere Baität erreicht. Diese Schwächung wird beim Ce^{III} teilweise dadurch wett macht, daß seine Valenzelektronen etwas strammer gebunden sind, bei n folgenden Homologen immer mehr, bis sie beim Ho kompensiert und i den Elementen mit noch höherer Ordnungszahl überkompensiert wird. im Sc mit den gegenüber La um zwei Einheiten höher liegenden Quantenbahnen ist die ıwächung so bedeutend, daß seine Verbb. deutlich weniger basisch als die entsprechenı Verbb. aller übrigen seltenen Erden sind. Die Eigenschaften des Ce···· entfernen sich n denen des Zr···· etwa ebenso weit wie die des La··· von denen des Y···. In der eihe Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Cp nimmt (nach dem Mol.-ol. von $R_2(SO_4)_3,8H_2O$) die Bindung der äußeren Elektronen des Ionenstes und wohl auch der Valenzelektronen zu, aber anormal klein beim Eu ıd Cp, sodaß Y zwischen Gd und Eu (nach den Schwierigkeiten bei der Trennung der Nähe von Ho) unterzubringen ist. G. v. HEVESY (*Z. anorg. Chem.* **147**, 925) 223, 218, 230).

c) Beständigkeit.

c[1]) Verhalten an der Luft; Aufnahme und Abgabe von Wasser

An der Luft [s. a. unter L[2], a)] oxd. sich das Hydroxyd des Ce leicht das Gemenge mit den Hydroxyden der andern seltenen Erdmetalle, besonders der Ceritmetalle, schwer oder nicht. LANDAU & Co. u. I. KREID (*D. R.-P.* 281571, 5. 11. 1911). — Die wasserfreien Sulfate (La, Ce, Di, Y Er) nehmen sehr leicht W. aus der Luft auf. Die Selenate lassen sich nicht wasserfrei erhalten. O. PETTERSSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, VI (1876) 13). Maßnahmen gegen die Aufnahme von W. durch die Sulfate beim Wägen B. BRAUNER u. F. PAVLÍČEK (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1255). Saure Sulfate (Erdschwefelsäuren) sind sehr hygroskopisch. B. BRAUNER u. J. PICEK (*Z. anorg. Chem* **38**, (1904) 339). — Die Fluoride sind beständiger und weniger hygroskopisch als die Chloride. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 69 — Über die Chloride s. S. 583. — Die in frischem Zustande gold- oder messinggelbe Bruchfläche der Carbide überzieht Luftfeuchtigkeit schnell mit einer dünnen grauen Oxydschicht. O. PETTERSSON (*Ber.* **28**, (1895) 2421). [Im *Bi Sv. Vet. Akad. Handl.* **21** II, Nr. 1, (1895) 8) nur für YC_2 angegeben.] — Salicylate der Ceritmetalle sind luftbeständig, nicht hygroskopisch. W. MARZAHN (*Dissert Königsberg* **1910**, 24). — Silicate (R_2SiO_5) [S. 579] des La, Pr, Nd, Di zerfallen auch unter Luftabschluß mit der Zeit zu Pulver. G. STEIN (*Z. anorg Chem.* **55**, (1907) 173). — Platonitritjodide zerfließen langsam an der Luft L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, Nr. 16 (1879) 31).

Wasser führt La_2O_3 schon in der Kälte, B. MÜLLER (*Dissert., Münche* [Techn. Hochsch.] **1905**, 9), in der Wärme, MOSANDER [weitere Literatur bei La_2O_3 und $La(OH)_3$], Y_2O_3 selbst nicht beim Kochen, MÜLLER, in Hydroxyd über. — Mit Carbiden [S. 572] entw. W. heftig H und Kohlenwasserstoffe unter Abscheidung von $R(OH)_3$ und Graphit. PETTERSSON. Die Zers. verläuft in der Kälte bei Sm wie bei den Erdalkalicarbiden, ähnlich bei Y, anders bei den Carbiden der Ce-Gruppe. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **131**, (1900) 926). Die Einw. auf die Ceritcarbide ist bei Ggw. von sehr wenig Graphit im Carbid außerordentlich langsam und wird es noch mehr, je mehr Oxyd sich bildet verläuft bei viel Graphit, der zerteilend wirkt, in einigen Minuten unter steigender Erhitzung und Beschleunigung. H ist immer, CH_4 nie vorhanden. Aethan (etwa 8 bis 13 %) und kleine Mengen Propan und Butan treten auf. Die Aethylenkohlenwasserstoffe enthalten immer etwa 20 % Homologe des C_2H_4 die Acetylenkohlenwasserstoffe außer C_2H_2 schwere. Die Zus. ist von der Rk.-Geschwindigkeit unabhängig. HCl gibt (für CeC_2) etwa dieselbe Menge Gas wie W und von ähnlicher Zus., auf Zusatz von $FeCl_3$ fast reine Acetylenkohlenwasserstoffe, namentlich bei langsamer Rk. H. DAMIENS (*Compt. rend.* **157**, (1913) 214; *Bull. soc chim.* [4] **15/16**, (1914) 371; *Ann. Chim.* [9] **10**, (1918) 170. 171). [Näheres bei den einzelnen Verbb. in VI, **2**.] — Einw. von W. auf die Salze s. unter Hydrolyse [S. 595]. — Die Aethylsulfate (des La und Pr) zers. sich zu Sulfaten schon bei beginnendem Erhitzen der wss. oder alkoh. Lsgg. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 417). — Die Silikate R_2SiO_5 werden durch W. nicht durch NaOH sehr langsam, durch verd. Säuren schnell zers. STEIN.

Die *Abgabe des Kristallwassers* über H_2SO_4 verschiedener Konz. verläuft bei 25° bei den Nitraten (des La, Ce, Di, Y) kontinuierlich unter Trübung und Zerfall zu einem lockeren Pulver mit großer Verwitterungsoberfläche, sodaß schnell Gleichgew. zwischen W.-Dampf und H_2SO_4-Lsg

ntsteht. Über wenig konz. H_2SO_4 zerfließen die Kristalle. E. LÖWENSTEIN Z. anorg. Chem. **63**, (1909) 103, 138). — Die Sulfate geben das H_2O beonders langsam und diskontinuierlich ab unter Trübung der klaren Kristalle. ÖWENSTEIN (107, 138). Die des Er und Ce halten das Kristall-W. fester ls das La-Salz. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 196). — Die noraalen Ceritcarbonate [nach etwa 8tägigem Liegen an der Luft $R_2(CO_3)_3$, H_2O] geben über H_2SO_4 in der Leere in 50 Tagen 6 Mol. H_2O, in 50 Stdn. ei 100° noch 1 Mol. H_2O, das letzte erst in Wochen bei 200° im CO_2-trom ab. J. PREISS u. A. DUSSIK (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 280). — ie Oxalate stehen in betreff der Erreichung des Gleichgew. über 60%ig. H_2SO_4 nach 20 bis 30 Tagen zwischen den Nitraten und Sulfaten. Der ampfdruck nimmt kontinuierlich mit dem W.-Gehalt ab. Das Aussehen er mkr. Kristalle ändert sich nicht. Der abs. Betrag der Dampfspannung ird durch Beimengungen (Th, La, Di im Ce-Salz; Ce, Pr, Th im Y-Salz) kleiner. ÖWENSTEIN (130, 113, 115, 137).

c²) Zersetzung beim Erhitzen.

Nitrate liefern bei allmählichem Erhitzen zunächst schwach basische alze, von denen die der Ceritgruppe unl. in W., die der Ytteritgruppe l. nd, dann unl. stärker basische Nitrate und zuletzt Oxyde. Das Nitrat es Ce zers. sich in der Ceritgruppe am leichtesten zu basischem Salz oder eO_2. In der Ytteritgruppe steigt die Zersetzlichkeit in der Reihe Y, Ho, r, Tu, Yb, Sc. [Weiteres S. 409, 435, 490, 517.]

Von den *Sulfaten* beginnen die sauren in der Leere bei 180° zu zerllen, zers. sich auch bei höheren Tempp. nur unvollständig in normale ulfate und freie H_2SO_4. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 341). ie Zers.-Kurven aus der Zeit und dem Betrag der Zers. sind bei 180° ıst durchweg gerade Linien, die bis 280° haben parabolische Form mit ıst wagerecht verlaufenden Enden, die für Y, Ce, Pr und La fast zusammenıllen. Die Reihenfolge der Zersetzlichkeit ist [Zahlen bei den einzelnen Verbb.] bei 80° in 3½ Stdn. Nd, Ce, Pr, La, Sm, (Y?); in 7 Stdn. Nd, Ce, Pr, Sm, a, Y; bei 230° in 3½ und 7 Stdn. Nd, Sm, Ce, Pr, La, Y; bei 280° in ½ Stdn. Nd, Sm, Ce, Pr, La; in 7 Stdn. Nd, Sm, Y, Ce, Pr, La. Diese eihenfolge ist in gewissem Grade die umgekehrte wie die der Basizität. . BRAUNER u. J. PICEK (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 339). — Normale ulfate [s. a. S. 405] zers. sich (mit abnehmender Leichtigkeit bei steigender asizität) von etwa 1000° an zunächst zu basischen Sulfaten [R_2O_3, SO_3], ei längerer Dauer oder in noch höherer Temp. (die Ytteritsulfate schon icht vor dem Gebläse) zu Oxyden. [*A. T.*] Auch im fest verschlossenen Tiegel ßt sich die Zers. nicht mehr anhalten, wenn die Tension etwa 150 mm erreicht hat. . GRÜNZWEIG (*Dissert., Darmstadt* **1913**, 21). Längeres Glühen bei etwa 1000° ntfernt aus $Ce_2(SO_4)_3$ das SO_3 so gut wie vollständig, während $La_2(SO_4)_3$, $Pr_2(SO_4)_3$ und $Nd_2(SO_4)_3$ basische Sulfate bilden. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 228). Die Tensionskurven der Verbb. $R_2(SO_4)_3$ entspringen cheinbar sämtlich in einem bei etwa 650° gelegenen Punkt der Abszisse, teigen nach kurzem nahezu wagrechten Verlauf zwischen 850° und 900° teil an und halten ihre Abstände so genau inne, daß man sie durch Paallelverschiebung fast zu völliger Deckung bringen kann. Die Kurven für e, Sc und La sind durch etwas größere Abstände von den Nachbarkurven etrennt. Ein großer Sprung von Sc zu Sm läßt vermuten, daß Ho, Tu,

Dy und Eu dazwischen liegen. GRÜNZWEIG (20). Bei 900° [Zahlen für andere Tempp. bei den einzelnen Verbb.] ergibt sich für den Übergang in R_2O_3,SO_3 der Gesamtdruck (P in mm Hg), der Teildruck des SO_3(P_{SO_3}) und die Dissoziationswärme (Q′ in WE.) nach GRÜNZWEIG (44), L. WÖHLER u. M. GRÜNZWEIG (*Ber.* **46**, (1913) 1728):

$R_2(SO_4)_3$ von	Sc	Sm	Gd	Nd	Pr	Er	Ad	Cp	Y	La
P	285	145	128	110	98	81	69	62	55	41
P_{SO_3}	11	8	7	6	5.5	5	4	3.5	3	2
Q′	54.5	56.6	56.9	57.2	57.4	57.6	58.2	58.5	58.9	59.8

Q′ für $Ce_2(SO_4)_3$ 52.4 WE. WÖHLER u. GRÜNZWEIG. Für die Zers. zu Ce_2O_3 ergibt $Ce_2(SO_4)_3$ bei 903° P = 723, bei 900° P_{SO_3} 302. L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN und P. WÖHLER (*Ber.* **41**, (1908) 703). — Die Zersetzbarkeit der basischen Sulfate R_2O_3,SO_3 scheint eine Funktion der Basizität zu sein: Yb (900°), Er (950°), Y (1000°), Sm (1050°), La (1150°). O. BRILL (*Z. anorg. Chem.* **47**, (1905) 472).

Die *Chloride* $RCl_3,6H_2O$ liefern bei 120° Oxychloride. Die wasserfreien schm. leicht und verflüchtigen sich schwierig.

Die *Carbonate* gehen beim Erhitzen zunächst in basische Salze, dann in Oxyde über. — Die Abspaltung von CO_2 [vgl. a. die Hydrolyse, S. 596] beginnt für La, Pr, Nd bei 350°, wird bei 400° sehr schnell und führt bis 550° in einem Zuge über die Stufe $R_2O_3,2CO_2$ (thermisch erkennbar, gewichtsmäßig nicht faßbar) zu R_2O_3,CO_2. Diese Verb. ist bei La bis 905°, bei Pr bis 815°, bei Nd bis 800° beständig und dissoziiert sich dann bei La und Pr glatt zu R_2O_3, bei Nd über das bei 810° bis 870° beständige $2Nd_2O_3,CO_2$. Die Dissoziation zu R_2O_3,CO_2 entspricht der Abspaltung der beiden endständigen CO_2 [S. 584], die zu R_2O_3 der des mittleren, die Atome bindenden. Die Basenstärke [S. 591] ist nur durch die letzte Stufe bedingt. $Ce_2(CO_3)_3$ geht von 300° ab in $2CeO_2,3CO_2$ über, das sofort ⁵/₆ seines CO_2 abgibt und zwischen 300° und 480° in einem Zuge über die unbeständige Stufe $2CeO_2,CO_2$ zu dem zitronengelben $4CeO_2,CO_2$, dem einzigen bei höherer Temp. beständigen Carbonat des Ce^{IV} führt. Dieses spaltet bei 480° bis 800° (900°) den Rest des CO_2 langsam und stetig ab. Wird schuppiges $Ce_2(CO_3)_3$ im feuchten CO_2-Strom sofort auf 450° gebracht, so entsteht schwarzviolettes $xCe^{III}_2(CO_3)_3,[4CeO_2,CO_2]$. Gemische, die Ce enthalten, zeigen ähnliche Dissoziation wie $Ce_2(CO_3)_3$, die andern in beiden Stufen eine einheitliche, scharfe mittlere Dissoziations-Temp. ohne die besondere Nd-Stufe. J. PREISS u. N. RAINER (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 291, 293, 297). $2Nd_2O_3,CO_2$ entsteht aus dem Alkalidoppelcarbonat nicht. An der Luft liegen für La, Pr, Nd die Spaltungstempp. tiefer und wird der Existenzbereich der Zwischenstufe kleiner. PREISS u. RAINER (292).

Salze org. *Oxysäuren* zers. sich beim Erhitzen mehr oder weniger leicht zu R_2O_3, wobei C abgeschieden werden kann. — Die meisten Formiate liefern beim trocknen Erhitzen Formaldehyd. Man mischt zur Vergrößerung die Oberfläche mit übsch. geglühtem Quarzsand, leitet schnell feuchtes CO_2 darüber und erhitzt möglichst schnell auf 450° bis 500°. Die HCOH-Rk. tritt am reinsten auf bei Er und Th, wird sonst durch empyreumatische Stoffe, Furfurol und Aceton getrübt. Methylalkohol entsteht in nachweisbaren Mengen. K. A. HOFMANN u. K. SCHUMPELT (*Ber.* **49**, (1916) 305).

Platin(2)-nitritjodide zerfallen bei 100°. L. F. NILSON (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, Nr. 16, (1879) 31).

d) Löslichkeit, einschl. Hydrolyse.

d[1]) Allgemeines und Verschiedenes.

Ausführliches s. in den Abschnitten G., H., J. [S. 408, 432, 488]. S. a. die Basizität S. 590].

Die Löslichkeit der Salze (außer der Nitrate und Aethylsulfate) ergibt im allgemeinen die Reihenfolge La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tu, Yb. G. URBAIN (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 31). Die Nd-Salze scheinen im allgemeinen leichter l. zu sein als die La- und Pr-Verbb. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 417). Die Löslichkeitsunterschiede analoger Verbb. sind zwischen Nd und Pr sehr gering, viel größer zwischen La und Pr, noch größer zwischen La und Nd. W. PRANDTL u. K. HUTTNER (*Z. anorg. Chem.* **136**, (1924) 290). — In den Lsgg. der Sulfate ist, im Gegensatz zu denen der Nitrate und Chloride, *Komplex*-B., d. h. das Anion $[R(SO_4)_3]'''$, besonders bei Sc, anzunehmen. Dafür sprechen die Leitfähigkeit, die Wanderungsrichtung eines mehr oder minder großen Teils der Ionen nach der Anode, die langsame und unvollständige Fällbarkeit, namentlich des $Sc_2(SO_4)_3$, durch Oxalsäure und die zum größten Teil versagende durch Thiosulfat. E. BODLAENDER (*Dissert.*, *Berlin* **1915**, 37). Die K-Doppelcarbonate der Ceritelemente (Konstitution etwa CO = O = R-O-CO-OK) sind in K_2CO_3-Lsg. komplex, weil die Lsgg. andere Lichtabsorption wie die Nitrat- und Chlorid-Lsgg. zeigen, und Alkalihydroxyd die Ceritmetalle nicht fällt. W. HILLER (*Dissert.*, *Berlin* **1904**, 36). Die Neigung zur Komplex-B. (z. B. bei den Carbonaten und Oxalaten) nimmt in dem Maße zu, wie die Basizität abnimmt, sodaß sie in der Ytteritgruppe stärker ausgeprägt ist als in der Ceritgruppe. A. WASSJUCHNOW (*Dissert.*, *Berlin* **1912**, 6).

Die *Hydrolyse* [Ausführliches S. 447 ff.] ist selbst bei sll. Salzen mit starken Säuren [bei gewöhnlicher Temp.] nicht merklich. PREISS u. DUSSIK (281). [Vgl. die el. Leitfähigkeiten der Sulfate von Pr und Nd bei H. C. JAMES und H. M. REESE (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 606).] Die der wl. Salze verläuft im großen und ganzen, abgesehen von der spezifischen Wrkg. des Anions, in Übereinstimmung mit der für gewöhnlich angenommenen Basizitätsreihe. Beständig gegen W. sind bei 19° bis 27° die Oxalate des Ce, La, Pr, Nd, Sm, Y und Yb. Vom La und Ce zeigen die Jodate und Tartrate keine Hydrolyse, die Formiate nur über etwa 22°. Die Tartrate und Formiate der andern Elemente sind unbeständig, ebenso die Jodate des Pr und Nd, noch mehr die des Y, Sm und Yb. Stark hydrolysierbar sind auch die Chromate und Ferrocyanide des Ce, La, Pr, Nd, Sm, Y und Yb. A. SCHUBERT (*Dissert.*, *Bonn* **1908**, 77); E. RIMBACH u. A. SCHUBERT (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 183). Mol.-Gew.-Bestt. nach dem kryoskopischen Verf. ergeben nahe zusammenliegende Dissoziationsgrade bei den Salzen des La, Ce, Pr, Nd und Sm, jeweilig den stärksten beim Chlorid, den schwächsten beim Sulfat, während nach spektroskopischen Beobachtungen bei den Pr-Salzen [s. diese in VI, 2] die Sulfate früher als die Acetate die „optische unendliche Verd." erreichen. A. AUFRECHT (*Dissert.*, *Berlin* **1904**, 83).

Die Hydrolyse der Sulfate (gemessen an dem aus KJ und KJO_3 ausgeschiedenen J) nimmt im großen und ganzen mit steigendem At.-Gew. zu: La, Ce^{III}, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb. Bei Sm, Eu und Gd wurden etwa dieselben Werte erhalten. Ist Ce^{III} erst oxydiert, so steigt die Hydrolyse stark. S. H. KATZ u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 783).

Die Chloride (selbst die des sehr schwach basischen Neo-Y und Lu) sind in wss. Lsg. nicht hydrolysiert. Die Lsgg. sind neutral gegen Methylorange, färben empfindliches Lackmus weinrot. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 65). Zuckerinversion, Methylacetatverf. und Verlauf der el. Leitfähigkeit bei der Verd. ergeben für $LaCl_3$ und $CeCl_3$ äußerst geringe Hydrolyse. H. Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 241). Nach zunehmendem Hydrolysengrade (aus den Potentialen gegen die H-Elektrode), der dem Basizitätsgrade parallel geht, erhält man in n./$_{10}$-Lsgg. die Reihe La, Pr, Nd, Ce, Gd, Sm, Yb, Dy, Er, in n./$_{32}$-Lsgg. La, Pr, Gd, Ce, Nd, Sm, Yb, Er, Dy. Trägt man die At.-Geww. als Abszissen, die Hydrolysengrade als Ordinaten auf, so entsteht eine Kurve mit 3 Ästen. Nach ihr fällt die Basizität kontinuierlich in der Folge La, Pr, Nd, Sm, Eu, steigt zum Gd an, fällt stark nach Tb, Dy, Ho, Er bis zum Tu (bzw. einem seiner Bestandteile) und steigt schließlich wieder zum Yb und Lu an. Der Gang dieser Kurve ist nahe verwandt mit dem der Kurve der Löslichkeit der Oxalate in H_2SO_4. [Unterschiede s. S. 605.] Ce fällt in der Basizitätskurve durch ein ausgeprägtes Minimum aus der Reihe heraus, wie es auch in anderen Beziehungen nicht zum La und Pr gehört, zwischen denen es mit seinem At.-Gew. steht. Auch Sc und Y, die wahre Homologe sind, nehmen eine Sonderstellung ein. Sc ist das am schwächsten basische Element der Gesamtreihe. Bodlaender (58). Zur Best. der Stärke der Basizität ist das Verf. wenig geeignet. Vorzuziehen ist die Best. der Hydrolyse der Acetate nach dem Ausschüttelungsverf. K. A. Vesterberg (*Z. anorg. Chem.* **99**, (1917) 11).

R^{III}-Bromat-Lsgg. scheiden beim Erhitzen $Ce(OH)_4$ oder basisches Ce^{IV}-Bromat ab, während die Salze der stärker basischen Erden unzers. bleiben. C. James u. L. A. Pratt (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1326). Bestätigt von W. Prandtl u. J. Lösch (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 209).

Die Hydrolyse der Carbonate (durch Kochen der Gemische äq. Lgg. von Sulfat und Na_2CO_3) nimmt zu [also die Basizität ab] in der Reihenfolge Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Tu, Yb. Zwischen Nd und Sm scheint ein noch unbekanntes Element zu stehen. Die Stellung des Eu und des Y entspricht der nach der Löslichkeit der Verbb., nicht der nach der Sulfat-Tension und der Fällung durch NH_3. Ho und Er werden wohl [wie bei der Löslichkeit] zu beiden Seiten des Y stehen. La und Ce zeigen ein anormales Verhalten. Die Hydrolyse der Carbonate stellt sie hinter Nd und scheint nach 30 Min. ihr Ende zu erreichen, während sie bei den andern Elementen mit der Dauer des Kochens ständig zunimmt. P. H. M. P. Brinton u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1450). [Einzelheiten bei den einzelnen Carbonaten in VI, 2.] W. zers. alle Ceritalkalicarbonate schon in der Kälte allmählich unter Abscheidung von amorphem $R_2(CO_3)_3$, am leichtesten die La-Salze, zum Unterschiede vom Na-Th-Salz. Sehr verd. Alkalicarbonat-Lsgg. zers. bei längerer Einw. oder beim Erwärmen, zum Unterschiede von den K-Doppelcarbonaten der Y-Gruppe. Hiller (36). Die Hydrolyse ist nur möglich durch die des CO_3''. Sie führt beim Kochen der normalen Ceritcarbonate mit W. zu $R.OH.CO_3$, in 3 Stdn. praktisch vollständig; ist auch schon bei 70° meßbar. Temp.-Koeffizient bis zum Sdp. etwa 2.6. Preiss u. Dussik (281). — Acetat-Lsgg. der dreiwertigen Metalle lassen beim Kochen keine basischen Salze fallen, zum Unterschiede von denen des Ce^{IV}, Zr und Th. — Die Aethylsulfate hydrolysieren in Lsg. J. Wuorinen (*Dissert., Berlin* **1913**, 11); R. J. Meyer u. J. Wuorinen (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 11).

Verschiedene Lösungsmittel. — Ammoniumtartrat löst (5 g in 10 bis 20%ig.-Lsg. 1 g R_2O_3) die Hydroxyde, die normalen Nitrate und Tartrate. Die Lsgg. scheiden beim Verd. mit W. unter Erwärmen und bei Zusatz von Alkali die wl. Ammoniumdoppeltartrate ab, die also durch Hydrolyse der anfänglichen weinsäurereicheren Komplexe entstehen. WUORINEN (17); R. J. MEYER u. WUORINEN (15). — Aceton (wasserfreies) löst $La(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $CeBr_3$, CeJ_3, $Di(NO_3)_3$, $Er(NO_3)_3$; löst nicht La_2O_3, $La_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$, $La_2(CO_3)_3$, Di_2O_3, Di_2S_3, $Di_2(SO_4)_3$, $Di_2(CO_3)_3$. A. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4328). Die Angaben sind nicht fehlerei. Aceton löst die Nitrate von La, Ce, Nd, Y, nicht die Sulfate und Chloride, mäßig die Bromide, leicht die Jodide. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1175). — Pyridin (wasserfreies) löst $LaCl_3$, $CeCl_3$, $CeBr_3$; nicht $La_2(SO_4)_3$,$La_2(CO_3)_3$, $Er_2(SO_4)_3$. J. SCHROEDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Gießen* **1901**); A. NAUMANN mit J. SCHROEDER (*Ber.* **37**, (1904) 4609).

d²) Oxyde und Hydroxyde.

Schmelzen. — Ceritmischoxyd ist reichlich l. in geschm. Ceritfluorid, W. MUTHMANN u. L. WEISS mit J. SCHEIDEMANDEL (*Ann.* **355**, (1907) 117); schnell. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 77).

Alkalien. — Die Hydroxyde von Ce^{IV}, La und Di sind etwas l. in NH_3. P. MENGEL (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 68).

Säuren. — Diese lösen La_2O_3 und Nd_2O_3 schneller als Yb_2O_3 und Sc_2O_3. Die Ytteritoxyde werden, ehe sie sich in sd. Säuren klar lösen, häufig zunächst kolloid. [*A. T.*]. Die Oxyde sind l. in HNO_3, H_2SO_4, HCl, viel mehr bei Ggw. von H_2O_2, kaum l. in Essigsäure. W. S. CHASE (*J. Ind. Eng. Chem.* **8**, (1916) 239). — Wird beim Lösen des geglühten Ceritoxydgemenges in Salpetersäure [Ausführliches S. 432, 457] die Lsg. gelblich und der über ihm entstehende Schaum schmutzig rostfarben, so ist Ce zugegen. W. MUTHMANN u. H. RÖLIG (*Ber.* **31**, (1898) 1720). Erfolgt das Lösen heftig, so kann der Gehalt an Ce nicht sehr groß sein. C. JAMES u. A. J. GRANT (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 41). Das an sich in HNO_3 unl. CeO_2 wird um so mehr l., je mehr La_2O_3 und Di_2O_3 zugegen sind. In Lsg. sind Ce^{IV} und Ce^{III}. Hat das fein verteilte trockne Ceritoxydgemenge etwa 50% CeO_2 und wenig Verunreinigungen (wie SiO_2,Fe_2O_3, Alkalisalze), so löst es sich oft heftig und unter Erhitzung bis zum Sd. zu einer dunkel rotgelben Fl., wenn man auf einmal 4 T. 50%ige HNO_3 zugießt. Mit W. befeuchtetes löst sich bei 100° in starker HNO_3 äußerst langsam und selbst bei tagelangem Digerieren mit immer neuen Mengen HNO_3 unvollständig wegen B. basischer Salze. P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 379). [Vgl. a. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **5**, (1884) 508); WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Compt. rend.* **127**, (1898) 863; **128**, (1899) 501).] — In schwefliger Säure nimmt die Löslichkeit von $R(OH)_3$ in der Reihe Ce, Di, La, Th ab. H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 229). — Sd. konz. Selendioxyd-Lsg. löst CeO_2 (nicht ThO_2) zu $Ce(SeO_3)_2$, das in der Hitze leicht zers. wird und unl. in W. ist. Dagegen liefern La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 und Sm_2O_3 mit sd. wss. SeO_2 Lsgg. von sauren Seleniten. R. L. ESPIL (*Compt. rend.* **152**, (1911) 380). — Mit Chlorwasserstoff gesättigter A. löst reines CeO_2 kaum, leicht auch stark geglühtes Di_2O_3 beim Erwärmen, ähnlich Nd_2O_3 und La_2O_3; schwarzes Pr_4O_7 in der Kälte kaum, bei längerem Erwärmen und Kochen unter Red. und Cl-Entw., R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 2623); letzteres nicht, wohl aber Pr_2O_3;

Ytteritoxyde schwierig. E. BODLAENDER (*Dissert., Berlin* **1915**, 12). — Sd. Ameisensäure-Lsg. löst Gadoliniterden, nicht Ceriterden. B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 278). — In k.-konz. Citronensäure-Lsg. ist $Nd(OH)_3$ etwa $^1/_{10}$ so l. wie $Pr(OH)_3$. Die Löslichkeit von $La(OH)_3$ liegt in der Mitte. CH. BASKERVILLE u. J. W. TURRENTINE (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 49). — Löslichkeit in Chromsäure s. S. 435, 452; in Vanadinsäure S. 579.

Salze. — Von Nitraten löst 5%ige $(NH_4)NO_3$-Lsg. [Weiteres bei den basischen Nitraten, S. 600] in der Kälte in 24 Stdn. 0.5877 g La_2O_3, 0.2080 Di_2O_3, 0.0205 Di_2O_5 (Verhältnis 29 : 10 : 1). B. BRAUNER (*Monatsh.* **3**, (1882) 22; *Ber.* **15**, (1882) 114). 3 bis 5 n. löst $Sm(OH)_3$ zwei- bis dreimal leichter als $Y(OH)_3$. Die Löslichkeit wächst bei den Cerithydroxyden durch Zusatz von Schwermetallnitrat, je fester dieses NH_3 bindet, und zwar in der Reihenfolge Mg, Zn, Cd, beim $Y(OH)_3$ durch $Zn(NO_3)_2$ viel stärker als durch $Cd(NO_3)_2$. Steht dies damit in Zusammenhang, daß das Aeq.-Gew. des Zn dem des Y, das des Cd aber den Aeq.-Geww. der seltenen Erdmetalle im engern Sinne nahe steht? [S. a. bei $Y(OH)_3$ in VI, 2.] W. PRANDTL (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 280). — Das Chlorid des NH_4 löst La_2O_3 und Di_2O_3 leichter als andere Oxyde. [Näheres S. 434 und bei den Oxychloriden, S. 603]. — Im Carbonat des K und in der gleichfalls konz. Lsg. von käuflichem Ammoniumcarbonat lösen sich die durch NH_3 oder Alkalilauge erzeugten Ndd. C. ARNOLD (*Ber.* **38**, (1905) 1174). In konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. sind Ytterithydroxyde zll. zum Unterschiede von den Cerithydroxyden. BERLIN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, 209; *Pogg.* **43**, (1838) 105). — Im Acetat des NH_4 zeigen bei Ggw. von NH_3 ziemlich große temporäre Löslichkeit Gd_2O_3 und La_2O_3, weniger große Y_2O_3 und Di_2O_3. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **111**, (1890) 394). — Von Tartraten löst sd. $K_2C_4H_4O_6$-Lsg. Ce_2O_3, Di_2O_3 und Er_2O_3 nicht. L. KAHLENBERG u. H. W. HILLYER (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 101). — Natriumphosphorwolframat (24 : 2) -Lsg. löst beim Kochen gewisse Ytteritoxyde (aus Samarskit, andere daraus nicht) zu einer orangeroten Fl., aus der gelbe Nadeln krist. Die Mutterlauge liefert viel orangefarbene großkörnige und wenig gelbe kleinkörnige kristsch. M.M., beide aus h. W. gelbe Kristalle. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 566). — Ammoniummolybdat (14 : 6) -Lsg. gibt ähnlich leicht eine tief orangefarbene Fl., die zunächst gelbe, dann orangerote glänzende Kristalle abscheidet. Aus den Lsgg. beider fällt $HgNO_3$ gelbe Flocken, die beim Stehen und Kochen kristsch. werden. GIBBS (565). Ammoniumphosphormolybdat (10 : 5) löst beim Kochen leicht zu einer orangefarbenen Fl., die orangebraune Kristalle absetzt, l. beim Stehen unter Rosafärbung, in sd. W. bis auf einen kleinen gelben kristsch. Rückstand. Aus letzterer Lsg. beim Stehen gelbe Kristalle. GIBBS (565).

Bromwasser löst La vor Nd und Pr aus dem Hydroxydgemenge [S. 466].

d³) Stickstoffverbindungen.

Von den basischen *Nitriten* fällt das des Y leichter als die der übrigen Ytteritelemente. [S. 511.]

Die *Nitrate* sind sämtlich ll. in W. und in A. [*A. T.*] Die Lsgg. der Nitrate von Di, Nd, Er, Sm in verschiedenen Alkoholen bleiben auch bei sehr niederer Temp. fl., werden dann immer klebriger und schließlich (unterhalb der Temp. der fl. Luft) fest. J. BECQUEREL (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1151). L. in Aceton. Die Lsg. in Aceton-Weinsäure krist. langsam. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1184). — Die Löslichkeit in rauchender HNO_3 (D. 1.45) nimmt vom La mit wach-

sendem At.-Gew. schnell ab bis zum Gd, wächst darauf langsam, schließlich schneller bis zum Yb. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 728; **130**, (1900) 1019). Doch ist $Y(NO_3)_3$ leichter l. als $Yb(NO_3)_3$. W. FEIT u. K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 210). [S. dazu besonders S. 512.] Die Löslichkeit der Nitrate in konz. HNO_3 ist (wie die der Oxalate) am geringsten in der Gegend des Gd. U. MÜLLER (*Dissert., Berlin* **1915**, 39, Fußnote 2); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 22, Fußnote 2) Aus konz. HNO_3 krist. die Nitrate von La, Ce, Pr, Nd nicht oder schwierig, C. BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 397), die des Pr und Nd selbst aus sehr schwach saurer Lsg. ausgezeichnet. FEIT u. PRZIBYLLA (202). Von $R(NO_3)_3$, $5H_2O$ ist die Verb. des Bi leichter l. in HNO_3 als die des Gd, schwerer als die des Dy, etwas schwieriger als die des Tb. G. URBAIN (*Compt. rend.* **149**, (1909) 37). — Die Löslichkeit der normalen Nitrate ergibt nicht dieselbe Reihenfolge wie die der *basischen*. Die der letzteren nimmt vielmehr in der Reihenfolge Er-, Ho-, Y-Verbb. zu. L. HAITINGER bei L. HAITINGER u. V. v. LANG (*Ann.* **351**, (1907) 450).

Von den *Doppelnitraten* der einwertigen Metalle sind die der Alkalimetalle ll. auch bei den Ceriterden. Die Löslichkeit derjenigen des NH_4 $[(NH_4)_2R(NO_3)_5, 4H_2O]$ und der zweiwertigen Metalle $(Me^{II}{}_3 R_2(NO_3)_{12}, 24H_2O]$ nimmt im allgemeinen in der Ceritgruppe mit steigendem At.-Gew. zu und wird in der Tb- und Y-Gruppe sehr groß, [P.]. — Die Ammonium-Doppelsalze [s. dazu besonders S. 457 ff.] haben bei Ce^{III} eine wenig höhere Löslichkeit als bei La, bei Pr und Nd eine sehr hohe. Die Neigung der beiden letzteren zum Krist. wird durch Beimengung eines der ersteren erhöht. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 411). Die Löslichkeit des Di- verhält sich zu der des La-Salzes wie 1.6 : 1. O. HOLMBERG (*Akad. Afh. Uppsala* **1906**, 74). 100 T. W. lösen bei La 192.1 T., Ce 203.3, Pr 206.5, Nd 270. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 330). Das luftbeständige La-Salz ist fast unl. in HNO_3, das stark hygroskopische Nd-Salz sll. Ähnliches gilt für die K-, Li-, Na-, Mg-Salze. C. AUER VON WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [II^b] **92**, (1885) 318; *Monatsh.* **6**, (1885) 477). — Da die Alkalinitrate (außer NH_4NO_3) viel weniger l. als die Verbb. der seltenen Erden sind, krist. sie zuerst in großer Menge aus. Beim Stehen verschwindet der Absatz allmählich und macht den Doppelsalzen Platz. Die Kristalle sind im allgemeinen sehr schön, aber mehr oder weniger zerfließlich. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 300). [Über die Na-Doppelnitrate des Nd und Tb s. S. 411.] — Die Thallium-Salze sind nicht frei von $TlNO_3$ zu erhalten. Silbernitrat krist. gesondert von $R^{III}(NO_3)_3$. WYROUBOFF (312).

Die Doppelnitrate der zweiwertigen Metalle (Mg, Mn, Zn, Ni, Co) zeigen in HNO_3, D. 1.325, bei 16° von La bis Gd zunehmende Löslichkeit mit steigendem At.-Gew. von R^{III}; nur ist die Löslichkeit bei Ce kleiner als bei La. [Zahlen bei den einzelnen Verbb.] Nach der Art der zweiwertigen Elemente ist die Reihenfolge Mg, Ni, Co, Zn, Mn. Salze der am schwersten l. Doppelnitrate haben auch den höchsten Schmp. [s. unter M^1, c)], mit Ausnahme von Ce. Die im Widerspruch zu den praktischen Erfahrungen bei den Trennungen stehenden Werte für die Löslichkeit bei den Doppelnitraten lassen sich durch Löslichkeitsbeeinflussung oder die Verschiedenheit der Mengenverhältnisse, in denen die Doppelnitrate der Ceritelemente in den einzelnen Fraktionen enthalten sind, oder durch die Verschiedenheit der Stabilität der Komplexe erklären. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 308). — Bei den Doppelnitraten des Magnesiums nimmt die Löslichkeit [s. a. S. 411, 460, 488, 505, 512] in neutraler Lsg. mit steigendem At.-Gew. zu (wie die Beständigkeit ab). Die Doppelsalze des La, Ce, Pr und Nd sind

sehr viel weniger l. als das des Sm; die des Eu, Gd, Tb, Dy, Ho sehr viel stärker. O. J. STEWART u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2607). In neutraler oder schwach alkal. Lsg. [vgl. a. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2826)] steigt die Löslichkeit in der Reihe Nd, Sm, Er, Gd, Y und sonstige Ytteritelemente. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 15). Gd ist anscheinend das letzte Glied in der Reihe, das, wenn auch schwierig, in neutraler Lsg. mit $Mg(NO_3)_2$ ein Doppelsalz bildet. Tb gibt unter gewöhnlichen Umständen keins mehr. W. FEIT und K. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 208). Die Unterschiede in der Löslichkeit werden am größten bei höherer Temp. (z. B. 40°). W. HILLER (*Dissert., Berlin* **1904**, 30). — Von den Doppelnitraten lösen 100 ccm HNO_3, D. 1.3, etwa bei Nd 2 g, Sm 3 g, Gd 5 g. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1019). Die Reihenfolge der Löslichkeit ist zu bestätigen. FEIT u. PRZIBYLLA. Mit $Mg(NO_3)_2$ bildet $La(NO_3)_3$ ein Doppelsalz, das unl. ist in konz. HNO_3 bei Ggw. von übsch. $Bi(NO_3)_3$. $Y(NO_3)_3$ bildet kein Doppelsalz und bleibt in Lsg., noch vollkommener die leichter l. Nitrate der anderen Ytteritmetalle; unvollständiger die des Ho, Dy usw., die etwas zur B. von Doppelsalzen neigen. C. JAMES u. T. O. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1173). — Von den Kupfernitrat-Doppelsalzen $Cu_3R_2(NO_3)_{12}, 24H_2O$ ist das des La weniger l. als das des Pr. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 325).

Die Löslichkeit der durch NH_3 in Nitratlsgg. erzeugten Ndd. [*basischen Nitrate*] in *Ammoniumnitrat* ist abs. bei mittlerer Temp. etwa gleich groß wie in NH_4Cl [S. 603] für Pr, Nd und Sm. Sie steigt aber im allgemeinen, besonders bei La, mit der Temp. (ohne Maximum bei 50°) und der $(NH_4)NO_3$-Konz. Für La beträgt bei 100° in 5 n. $(NH_4)NO_3$ die Löslichkeit (in Proz. des Oxyds) 0.53, für Pr und Nd 0.23, für Sm 0.16. W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 123 [II]). Die Ggw. von 3 Mol. Magnesiumnitrat auf 2 Mol $R(NO_3)_3$ ändert nichts Wesentliches, außer daß die maximale Löslichkeit für La (0.62) in 5 n. $(NH_4)NO_3$ bei 50° erreicht wird, und daß die Löslichkeiten für Pr und Nd auseinander rücken. So betragen sie in 3 n. $(NH_4)NO_3$ bei 100° für La 0.50 % La_2O_3, Pr 0.28, Nd 0.19, Sm 0.15. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (II, 125). Viel stärker verschiebt Zinknitrat das Gleichgew. $R(NO_3)_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightleftarrows R(OH)_3 + 3(NH_4)NO_3$ von rechts nach links, weil $Zn(NO_3)_2$ stark NH_3 bindet, sodaß bei 100° die Löslichkeit der Ndd. für Pr, Nd und Sm durchschnittlich auf das $1^1/_2$fache, für La auf das Doppelte erhöht wird. Die $(NH_4)NO_3$-Konz. ist fast ohne Einfluß. So beträgt in 2 bis 5 n. $(NH_4)NO_3$ bei 100° die Löslichkeit in Proz. Oxyd für La 1.18 bis 1.20, Pr 0,34 bis 0.32, Nd 0.29 bis 0.30, Sm 0.24; in 3 n. $(NH_4)NO_3$ bei 50° La 0.96, Pr 0.34, Nd 0.26, Sm 0.19. PRANDTL u. RAUCHENBERGER (II, 126). Noch stärker wirkt Cadmiumnitrat in demselben Sinne. Die Löslichkeit in 2 bis 5 n. $(NH_4)NO_3$ bei 100° beträgt für La 1.6 bis 1,75, Pr 0.73, Nd 0.50 bis 0.60, Sm 0.32 bis 0.35. W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 312 [III]). Einen bei weitem nicht so günstigen Einfluß hat Nickelnitrat. Er kommt im besten Falle (bei großer Konz. an $(NH_4)NO_3$ und hoher Temp.) ungefähr dem des $Zn(NO_3)_2$ gleich. Von diesem und $Cd(NO_3)_2$ unterscheidet sich $Ni(NO_3)_2$ dadurch, daß die Löslichkeit mit der Konz. an $(NH_4)NO_3$ bis 4 n., die des basischen La-Salzes mit der Temp. nur bis 50° steigt, bei 100° und geringeren Konzz. an $(NH_4)NO_3$ unter die Löslichkeit der übrigen basischen Salze sinkt. Ähnlich

verhält sich Pr in 1 n.$(NH_4)NO_3$. In stärkeren $(NH_4)NO_3$-Lsgg. sind die Löslichkeitskurven für Pr, in allen die für Nd und Sm über 50° eng aneinander gerückt und fast wagerecht. So beträgt bei 50° (100°) die Löslichkeit für La in n. $(NH_4)NO_3$ 0.71 (0.6) % La_2O_3, in 2 n. 0,88 (0.7), in 3 n. 0.99 (0.96), in 4 n. 1.21 (1.10); die von Pr in n.$(NH_4)NO_3$ 0.3 (0.2), in 2 n. 0.3 (0.33), bei den andern Konzz. und 50° bis 100° etwa 0.3; die von Nd bei allen Konzz. und 50° bis 100° etwa 0.25 bis 0.28, für Sm 0.2. Das Sinken des Gehalts der Lsgg. an La und Pr wird begleitet oder hervorgerufen von der Ausscheidung krist. Ni-freier basischer Erdsalze, deren wechselnde Zus. vermutlich die bei wiederholten Verss. verschieden gef. Löslichkeiten bedingt. W. Prandtl u. J. Rauchenberger (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 178 [IV]). Quecksilber(2)-cyanid wirkt, wohl weil die große Verwandtschaft des Hg zum N durch die Bindung der CN-Gruppen stark abgeschwächt wird, nur etwa wie $Mg(NO_3)_2$, außer daß für La die Löslichkeiten bis 100° etwa regelmäßig zunehmen, wenn die Konz. des $(NH_4)NO_3$ 1 bis 4 n. ist. So beträgt die Löslichkeit bei 20°, 50°, 100° in an $(NH_4)NO_3$ n. Lsg. 0.14, 0.22, 0.28 % La_2O_3; 2 n. 0.20, 0.28, 0.32; 3 n. 0.30, 0.38, 0.44; 4 n. 0.30, 0.42, 0.54; 5 n. 0.60, 0.48, 0.62. Die für das basische Pr-Salz ist bei n.$(NH_4)NO_3$ 0.10, 0.12, 0.28 % Pr_2O_3; 2 n. 0.14, 0.16, 0.22; 3 n. 0.18, 0.22, 0.27; 4 n. 0.25, 0.24, 0.30; 5 n. 0.22, 0.28, 0.32; für Nd bei n.$(NH_4)NO_3$ 0.10, 0.12, 0.17 % Nd_2O_3; 2 n. 0.12, 0.16, 0.18; 3 n. 0.16, 0.20, 0.21; 4 n. 0.21, 0.19, 0.22; 5 n. 0.24, 0.26, 0.26; für Sm bei n.$(NH_4)NO_3$ 0.04, 0.06, 0.07 % Sm_2O_3; 2 n. 0.06, 0.08, 0.11; 3 n. 0.08, 0.10, 0.13; 4 n. 0.12, 0.10, 0.16; 5 n. 0.14, 0.12, 0.16. Prandtl u. Rauchenberger (IV, 177).

d[4]) Schwefel- und Selenverbindungen.

Von den *Sulfiten* ist das des La viel löslicher als das des Di. In der Ytteritgruppe nimmt die Löslichkeit mit wachsendem At.-Gew. ab. [S. 464, 520.]

Die *Sulfate* sind im allgemeinen wl. in W. [*A. T.*] Die wasserhaltigen sind weniger l. in W. als die wasserfreien. Die Löslichkeit ist größer in der Kälte als in der Wärme. O. Boudouard (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 383). Die wasserfreien Ceritsulfate haben (wie auch $Th(SO_4)_2$) bei niedriger Temp. (Eiswasser) sehr hohe (nicht bestimmbare) Löslichkeiten. Diese werden bei 100° klein und rücken sehr nahe aneinander. Das Dodeka- und Oktohydrat des $Ce_2(SO_4)_3$ haben eine nach oben konvexe Löslichkeitskurve, während die der Sulfate von La, Pr und Nd in umgekehrtem Sinne verläuft. In bezug auf Hydratbildung und Löslichkeit ähneln sich $Ce_2(SO_4)_3$,aq. und das sehr verschieden kristallisierende $Pr_2(SO_4)_3$,aq. am meisten. Das $La_2(SO_4)_3$,aq. hat allein 9 Mol. H_2O und die geringste Löslichkeit. $Pr_2(SO_4)_3$, $8H_2O$ hat eine etwa doppelt so große Löslichkeit wie $Nd_2(SO_4)_3$, $8H_2O$. H. Roelig (*Dissert.*, *München* **1898**, 44). Die Löslichkeit der Sulfate in W. ist bei den schwächer basischen Elementen viel größer als bei den stärker basischen. Sie steigt bei mittlerer Temp. in der Reihe La, (Y), Gd, Sm, Nd, Ce, Pr, Er, Yb; derart, daß die des Er etwa fünfmal so groß wie die des La ist. Verd. H_2SO_4 erhöht die Löslichkeit bei La, Sm und Gd deutlich, bei Er und Ce wenig ausgeprägt, doch meßbar. Dies hängt wohl zusammen mit einer Dissoziation und B. von Mol. nach $La^{\cdots}+SO_4'' = LaSO_4^{\cdot}$ sowie mit der abnehmenden Leichtigkeit der Abgabe des Hydrat-W. oder mit der wachsenden Dampfspannung des W. durch die H_2SO_4. Starke H_2SO_4 drückt die Löslichkeit bei Er stärker herab als in abnehmendem Maße bei Gd, Sm, Ce, La. 100 g Fl. enthalten nämlich bei 25° an g $R_2(SO_4)_3$ in W. (in 12.6 n.H_2SO_4, D. 1.3565) bei Er 11.94 (0.1386), Gd 2.981 (0.0867), Sm 3.426 (0.1107), Ce 7.6 (0.33), La 2.483 (0.34). [Einzelheiten in VI, 2.] Auch die Löslichkeit von Gemischen wird durch H_2SO_4 stark herabgedrückt. Von einem Gemenge von 85 % Y_2O_3 mit Er, Gd und Tb lösten 100 g W. 7.11 g R_2O_3, 6.17 n.H_2SO_3 0.94, 12.6 n.H_2SO_4 0.12. F. Wirth (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 192, 194). — [S. a. S. 464, 491, 520.] — Die Sulfate sind swl. in

k. verd. HNO_3-H_2SO_4 (zum Unterschied von Verunreinigungen, wie CaO, Pt-Metalle, SiO_2). C. Auer v. Welsbach (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **122**, (1913) 959; *Monatsh.* **34**, (1913) 1717; *Z. anorg. Chem.* **58**, (1914) 62).

Doppelsulfate mit den Alkalimetallen sind in der Ceritgruppe swl. in konz. Alkalisulfatlsg. Die Löslichkeit nimmt kontinuierlich über die Tb- zur Ytteritgruppe zu. [*A. T.*] [Einzelheiten auf S. 414 ff., 466, 491.] Die Unlöslichkeit der Ceritverbb. hängt von Temp., Konz. und Neutralität der Lsg. ab. O. Popp (*Ann.* **131**, (1864) 182). Wird das K-Doppelsulfat aus andern wie Sulfat-Lsgg. dargestellt, so können bei zu konz. Lsgg. einige Y-Metalle sich nicht lösen. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 981). — $(NH_4)C_2H_3O_2$ in konz. Lsg. löst, ebenso wie die Sulfate. G. Urbain (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 338, 347). — Bei den Tl-Doppelsulfaten steigt die Löslichkeit vom Ce zum Di zum La, L. Fernandes (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 623); vom Y zu den übrigen Gliedern der Gruppe. L. Rolla, V. Cuttica u. L. Fernandes (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 617).

Das *Thiosulfat* des La ist löslicher als das des Di [S. 466.] Über die Thiosulfate der Ytteritelemente s. S. 492, 520.

Die *Selenate* sind sll. O. Petterson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, VII, (1876) 13).

d[5]) Halogen- und Phosphorverbindungen.

Die *Fluoride* sind wl. in W. und in HFl, auch in HCl (besonders $ScFl_3$). [*A. T.*]; auch bei R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 142).

Von den wasserfreien *Chloriden* reagieren die amorphen fein pulvrigen sehr kräftig mit Wasser unter starker Erhitzung [sowie schnell und unter Zischen, F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 65)]; die geschm. kristsch. lösen sich vollständig, entweder ohne große Wärmewrkg. (z. B. Ho) oder mit sehr schwacher (z. B. La, Di). O. Pettersson (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**, II, No. 1, (1895) 4). Die Lösungswärme der wasserfreien Chloride nimmt zu in der Reihe La, Pr, Nd, Sm, Y, zwischen den vier ersten von + 31.3 bis 37.4 WE., zum Y auf 45.3. C. Matignon (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 426.) $NdCl_3, 6H_2O$ ist (bis 50°) erheblich mehr l. in W. als die Sm-Verb., diese etwas mehr als die Y-Verb. M. D. Williams, H. C. Fogg u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 298). — Außerordentlich ll. in wss. verd. Salzsäure, R. J. Meyer u. M. Koss (*Ber.* **35**, (1902) 2622); in abnehmender Reihe: Er, Y, Ho, Dy. P. H. M. P. Brinton u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1398). Die Löslichkeit in HCl, D. 1.1051, sinkt, bei 50° ziemlich gleichmäßig, in der Reihe Yb, Nd, Y, Sm. Zwischen 10° und 30° sind die Löslichkeiten von $NdCl_3, 6H_2O$ und $SmCl_3, 6H_2O$ etwa dieselben. Williams, Fogg u. James. [Über die Einw. von HCl-Gas s. im Abschnitt M^2, c).]

Zur Herst. der Lsg. in Alkohol trägt man die Oxyde so lange in HCl ein, bis die Lsg. sehr schwach alkal. ist, dampft so weit ein, bis die Fl. bei vollständiger Abkühlung erstarrt, gießt noch vorher die fl. M. in 95%ig. A. (Vorsicht, wenn noch zu warm) und klärt durch tropfenweisen Zusatz von konz. HCl. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 767). Bedeutend schwerer l. in alkoh. u. äther. als in wss. HCl. Alkoh. HCl löst mit abnehmender Leichtigkeit $LaCl_3, 7^1/_2H_2O$; $CeCl_3, 7^1/_2H_2O$; $DiCl_3, 6H_2O$. Die großen Unterschiede werden in Gemischen verwischt. Meyer u. Koss. — Aether löst die [wasserfreien] Ceritchloride. J. M. Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 852). L. in Aceton (La, Ce, Nd, Y). O. L.

Barnebey (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1175). — Metallchloride des Sb, Bi, Zn, Sn^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Hg^{II} in Aceton lösen große Mengen RCl_3, wohl zu Doppelsalzen; solche des Uranyl, As^{III} und Cd schwierig, doch merklich. Barnebey (1176).

Oxychloride. — NH_4Cl-Lsg. (1 bis 5 n; 15°, 30°, 50°, 100°) löst geglühtes La_2O_3, Pr_2O_3 und Nd_2O_3 erheblich weniger als die durch NH_3 gefällten Ndd. zu Oxychloriden. Die Löslichkeit nach Vol.-% nimmt in beiden Fällen mit steigender Konz. des NH_4Cl zu bis 3 n. und sinkt dann wieder. Der Gehalt der Lsgg. an Erdmetall ist um so geringer, je mehr Nd. aufgeschwemmt ist, sodaß dieser das (z. T. kolloid) gel. Erdsalz adsorbiert. Damit steht auch im Zusammenhang, daß die Zus. der Oxychloride schwankt. Die Löslichkeit des La_2O_3 [oder vielmehr Oxychlorids] ist in 2 u. 3 n. NH_4Cl-Lsg. bei 50° viel größer als die des Pr_2O_3 und Nd_2O_3, während die der beiden letztern sich sehr nähert. Noch unter 100° verschwindet auch jener Unterschied. Die Oxychloride werden mit steigender Temp. immer stärker basisch und schwerer l., bis sie schließlich in Hydroxyde übergehen, deren abs. Löslichkeitsunterschiede nur noch sehr gering sind. W. Prandtl u. J. Rauchenberger (*Ber.* **53**, (1920) 847 [I]). Nach Gew.-% ist [nach den Diagrammen im Original] die Löslichkeit von $La(OH)_3$ am größten (bzw. wird das Gleichgew. $RCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightleftarrows R(OH)_3 + 3NH_4Cl$ am meisten von rechts nach links verschoben) in 2 n. und 3 n. NH_4Cl bei 50° (0.42% La_2O_3), die von $Pr(OH)_3$ und $Nd(OH)_3$ in 4 n. NH_4Cl bei 50° (0.22 und 0.16), die von $Sm(OH)_3$ in 3 n. NH_4Cl bei 40° bis 100°, in 4 n. bei 10° bis 50° (0.08). W. Prandtl u. J. Rauchenberger (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 121 [II]). — Äther löst die wasserhaltigen Oxychloride [durch Zers. der Lsgg. von RCl_3 in Ae. mit W.] nicht. Matthews.

Bromide und *Jodide* sind ll. in W. [*A. T.*]. Die Bromide sind mäßig l., die Jodide ll. in Aceton. Barnebey (1177, 1175).

Bei den *Bromaten* $R(BrO_3)_3, 9H_2O$ nimmt die Löslichkeit ab in der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu und steigt dann wieder in der Reihe Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tu, Yb, Lu, Ct, Sc, wobei die Löslichkeit des Nd zwischen der von Gd und Tb liegt. C. James (*Chem. N.* **95**, (1907) 181; *J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 186, 990 [Fußnote 6.]); C. James u. W. J. Langelier (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 916); C. James u. D. W. Bissel (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 2064). Die Beobachtungen konnten bestätigt werden. Zu den löslichsten Bromaten gehören die des Tu, Yb, Ce und La. E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 56). Die Löslichkeit ist am geringsten beim Sm (vielleicht auch Eu), sehr wenig größer in der Terbingruppe [vgl. auch H. C. Fogg u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 312)], nimmt dann stark zu. [Vgl. Nitrate, Acetate, Oxalate.] $Y(BrO_3)_3$ hat keinen festen Platz, sondern verteilt sich innerhalb der Erbinerden. U. Müller (*Dissert., Berlin* **1915**, 25); R. J. Meyer u. U. Müller (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 13). [S. auch noch besonders S. 492, 523.]

Jodate sind swl. in W., ll. in HNO_3 [Unterschied von Zr und Th].

Das *Hypophosphit* des Y ist leichter l. als das des Er. H. C. Holden u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 639). — Die *Pyrophosphate* des La, Ce^{III}, Pr, Nd, Y, Yb und Er sind l. in übsch. $Na_4P_2O_7$ und [Unterschied von Ce^{IV}, Zr, Th] ll. in verd. HCl; frisch gefällte, deren Menge 125 mg Oxyd entspricht, nach dem Aufschwemmen in 100 ccm W. durch Zusatz von 1 bis 1.5 ccm HCl, D. 1.10. R. J. Carney u. E. D. Campbell (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1136).

d[6]) Kohlenstoffverbindungen.

Carbonate sind unl. in W.; swl. in CO_2-haltigem, Di mehr als La [S. 467]; l. in konz. Alkalicarbonatlsg. — $(NH_4)_2CO_3$ löst die Ceritcarbonate nicht, die Ytteritverbb. wenig, R. J. Meyer u. O. Hauser (*Die Analyse der selt. Erden und der Erdsäuren, Stuttgart* **1912**, 249); von letzteren Er und Yb mehr als Ho, Tu, Dy, noch mehr als Tb und Y. Dennis u. Dales [S. 496]. — Die Löslichkeit der K-*Doppelcarbonate* $KR(CO_3)_2, 6H_2O$ in 50%ig. K_2CO_3-Lsg. steigt in der Reihe La, Pr, Ce, Nd [s. a. S. 467]. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 108). Entsprechend wächst der Grad der Verd. der Lsg., der zur Abscheidung nötig ist. Das La-Salz wird schon fast völlig abgeschieden, wenn die Konz. der K_2CO_3-Lsg. auf 31 % gekommen ist. Die übrigen Verbb. fallen erst bei sehr viel geringerer Konz., zuletzt das Nd-Salz, das selbst bei 15 % K_2CO_3-Gehalt der Lsg. noch nicht völlig abgeschieden ist. Dasselbe gilt für das Ce-Salz, das sich aus der durch Autoxd. schwach gelblich gefärbten Fl. zwar zunächst als kristsch. Nd. abscheidet, dann aber zum größeren Teil durch O-Aufnehmen aus der Luft (Braunfärbung der Lsg.) als ll. $4K_2CO_3, Ce_2O_3(CO_3)_3$ in Lsg. geht und nun erst durch sehr starkes Verd. wieder gefällt werden kann. Hiller (*Dissert.*, 57). Die Löslichkeit der Ytteritverbb. ist viel größer als die der Ceritverbb.. G. P. Drossbach (*Ber.* **33**, (1900) 3508). Die durch gesättigte K_2CO_3- und $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. sowie gesättigte Lsg. von käuflichem Ammoniumcarbonat in NH_3 erzeugten Ndd. sind l. im Übsch. des Fällungsmittels, im letzteren auch die Ndd. durch Na_2CO_3. C. Arnold (*Ber.* **38**, (1905) 1174).

Die *Formiate* besitzen in W. und Ameisensäure zunehmende Löslichkeit von der Cerit- (221 bis 421 T. W.) zur Tb-Gruppe; viel löslicher sind die des Y und Er. Delafontaine (*Arch. phys. nat.* [2] **61**, (1878) 273; *Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 238). Auch in h. W. sind Ceritformiate wl. L. Haber (*Monatsh.* **18**, (1897) 693). Die Löslichkeit in Ameisensäure steigt vom Tb zum Gd zum Y. A. Bettendorff (*Ann.* **352**, (1907) 89). In 95%ig. A. löst sich weniger Y- als La-Salz. C. James u. T. O. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1173). [Vgl. a. S. 419, 497, 506.] — Die *Acetate* besitzen in der Ceritgruppe, namentlich bei Pr und Nd, sehr große, bei Gd und noch mehr bei Y etwas geringere Löslichkeit. [Vgl. a. S. 420, 467.] Leichter l. sind die Doppelsalze $KR(C_2H_3O_2)_4, 4H_2O$, noch mehr die des Na und NH_4. Wiederholtes Krist. spaltet (K- und Na-Verbb.) leicht in die Einzelsalze. L. Hermann (*Dissert., München* **1905**, 54). — Die *Acetylacetonate* sind swl. in W., reichlich l. in [den meisten, G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 235)] organischen Mitteln, in letzteren (z. B. CCl_4, Aethylsulfid) aber sehr langsam. In einigermaßen konz. org. Lsg. bimol. Die schwächer basischen erfahren Alkoholyse. Mit NH_3 und Pyridin Additionsprodd. W. Biltz (*Ann.* **331**, (1904) 337, 341, 342, 350). [Vgl. a. S. 525.] — Die Löslichkeit der *Stearate* wächst von Eu zu Sm zu Gd. Hill [S. 507]. Sie lösen sich in wasserfreien org. Mitteln von verhältnismäßig hohem Sdp., ohne daß zwischen einzelnen ausgesprochene Unterschiede auftreten. Untersucht wurden Benzol, CCl_4, Xylol, Toluol, Olivenöl, geschm. Naphthalin und Anthracen. Von CS_2, A. und Chloroform wird nur Stearinsäure gel. C. W. Stoddart bei Stoddart u. C. W. Hill (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1082). [S. a. S. 525.] — Bei den *Glykolaten* steigt die Löslichkeit vom Y um 50% bei La, Pr, Ce (deren Salze etwa die gleiche Löslichkeit haben), auf das Doppelte bei Nd, das Dreifache bei Sm und das Sechsfache bei Gd ($3^1/_2$fache von La?). A. Grünkraut (*Dissert., Zürich* **1913**, 26); G. Jantsch u. A. Grünkraut (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 310, 317). [S. a. S. 420.] — Die Löslichkeit der *Laktate* ist größer

in der Cerit- als Ytteritgruppe, in dieser um so kleiner, je höher das At.-Gew. ist. [S. 421, 525.]

Die *Oxalate* [meist $R_2(C_2O_4)_3$, $10H_2O$] sind wl. in W., Mineralsäuren und übsch. Oxalsäure. [*A. T.*] [S. a. S. 421, 498.] Die Löslichkeit in H_2SO_4 oder HCl bestimmt die Stellung eines Oxalats in der Gesamtreihe. A. WASSJUCHNOW (*Dissert., Berlin* **1912**, 18). — Die Löslichkeit in Wasser steigt nach A. SCHUBERT (*Dissert., Bonn* **1908**, 78, 79) sowie E. RIMBACH u. A. SCHUBERT (*Z. physik. Chem.* **67**, (1909) 183) in folgender Reihe (nach der Leitfähigkeit bei 25° gesättigter Lsgg.):

$R_2(C_2O_4)_3$	Ce	Nd	Sm	La	Pr	Y	Yb
1 mg-Aeq. in x l	220.2	188.7	175,5	147.0	123.5	74.0	30.3
x mg in 1 l	0.41	0.49	0.54	0.62	0.74	1.00	3.34

[Bei SCHUBERT etwas abweichende Zahlen. Näheres unter den einzelnen Verbb.] Die Reihenfolge ist Sm, Ce, La, denn es wurden durch Best. der Leitfähigkeit (und durch Eindampfen) gef. für Sm 0.31 (0.59, 0.73) mg $Sm_2(C_2O_4)_3$, $10H_2O$ in 1 l, 0.45 (0.81, 0.99) Ce-Salz, 0.70 (0.96, 1.21) La-Salz. O. HAUSER u. H. HERZFELD bei MEYER u. HAUSER (61). Die Größenordnung der Löslichkeit in W. läßt sich durch die Best. der Leitfähigkeit richtig, genauer, aber schwieriger aus der Löslichkeit in Säuren ermitteln. SCHOLVIEN (62). — Die Größenordnung der Löslichkeit in verd. Säuren ist bei Sc viel bedeutender als bei Sm und Gd und reicht ungefähr an die des Ca heran. W. SCHOLVIEN (*Dissert., Berlin* **1913**, 38).

In k. Salpetersäure ist das Oxalat des La bedeutend löslicher als das des Di. MARIGNAC; ZSCHIESCHE [S. 468]. Bei 15° lösen 100 T. HNO_3, D. 1.063, 0.82 (0.70) T. $La_2(C_2O_4)_3$, 0.52 (0.59) $Pr_2(C_2O_4)_3$, C. VON SCHÉELE (*Om Praseodym, Akad. Afh., Uppsala* **1900**, 26); HNO_3, D. 1.116, 2.607 (2.775) g $La_2(C_2O_4)_3$, 1.186 (1.144) $Pr_2(C_2O_4)_3$; HNO_3, D. 1.063, 0.819 (0.780) La-, 0.520 (0.473) Pr-Salz. C. VON SCHÉELE (*Ber.* **32**, (1899) 415). Schwerer l. als die Pr- scheint die Nd-Verb. zu sein. VON SCHÉELE (417). Bei 100° getrocknete Oxalate sind sll. in übsch. w. HNO_3, D. 1.40; das des Ce^{IV}- zu Ce^{III}-Salz, P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 379); teils als Ce^{IV}-, teils als Ce^{III}-Salz. G. A. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 397). HNO_3 löst schon bei Wssb.-Temp. die Ceritoxalate verhältnismäßig leicht, die Ytteritverbb. etwas langsamer (Unterschied von $Th(C_2O_4)_2$, das sehr langes Kochen mit konz. HNO_3 verlangt), sodaß die Oxydierbarkeit mit der Basizität zunimmt, B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 981); die Yb- leichter als die Er-Verb. [S. 527]. URBAIN.

In n. Schwefelsäure sinkt die sehr beträchtliche Löslichkeit der kristallwasserhaltigen Oxalate sehr stark vom La zum Sm, O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 392), wahrscheinlicher zum Eu, steigt in der Tb-Er-Gruppe bis zum Er und sinkt dann bis zum Yb, wahrscheinlicher zum Tu. E. BODLAENDER (*Dissert., Berlin* **1915**, 21, 58). Der Abstand des Ce vom La ist viel größer als vom Sm. HAUSER u. WIRTH (395). Die Löslichkeit nimmt ab mit der Basizität: 100 ccm n. H_2SO_4 lösen bei 20° folgende Mengen (g) $R_2(C_2O_4)_3$: Nd 0.10034, Pr 0.12327, Ce 0.16360, Y 0.17258, La 0.25606, also im Verhältnis 5.5 : 6.8 : 9.0 : 9.5 : 14.1, BRAUNER (974); Gd 0.1095, C. BENEDICKS (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 408); Dy 0.1893. A. OHL (*Dissert., Zürich* **1910**, 34); G. JANTSCH u. A. OHL (*Ber.* **44**, (1911) 1279). n. H_2SO_4 löst bei Yb doppelt so viel Oxalat wie bei Y, drei- bis viermal so viel wie bei Gd. A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 157). Die Löslichkeit ist bei Er [noch mehr Y] wenig verschieden von der bei La [oder Ce], bei Gd etwa ebenso niedrig

wie bei Sm, sodaß diese beiden Oxalate zu den am wenigsten l. gehören. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 182). [Löslichkeit der Ytteritoxalate auch S. 526, 527.] [Zahlen bei den einzelnen Verbb.] — Mit steigender Konz. der H_2SO_4 wächst die Löslichkeit bei La, Ce und Sm nahezu proportional, HAUSER u. WIRTH (392), vergleichsweise mit steigender Basizität, also bei Y mehr als bei Sc, bei La mehr als bei Y. Die Isothermen verlaufen bei den drei Verbb. als Geraden. J. WUORINEN (*Dissert., Berlin* **1913**, 44). Sulfat als Bodenkörper bildet sich auch bei recht konz. H_2SO_4 (20%ig.) nicht. Es entstehen übersättigte Lsgg. HAUSER u. WIRTH (394). In 6 n. H_2SO_4 (D. 1.186) lösen sich die Oxalate des Sm, Gd, Er unzers., das des Y als Sulfat. WIRTH (182).

Salzsäure löst die Cerit- schwieriger als die Ytteritverbb. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 268). [Weiteres S. 468, 499, 526, 527.]

Oxalsäure löst (bei La, Ce, Sm) sehr wenig und nur in stärkerer Konz. (n.), vermutlich infolge B. von Komplexen. HAUSER u. WIRTH (396). Die Löslichkeit in Schwefelsäure wird durch Oxalsäure (0.5 n.) mäßig herabgedrückt, in stärkerer verhältnismäßig viel mehr (bis $^1/_{30}$) als in schwächerer (bis $^1/_{10}$). Deshalb muß zur quantitativen Fällung des La durch Oxalsäure die H_2SO_4-Konz. groß sein, während sie bei Sm infolge seiner geringern Löslichkeit niedriger sein kann. In mäßig saurer Lsg. von Ce muß das Gesamtvol. der Fl. möglichst klein sein. HAUSER u. WIRTH (398).

Ammoniumcarbonat-Lsg. löst Ytterit-, nicht Ceritoxalate, DAMOUR (*Ann. Min.* [5] **1**, (1852) 587; *Ann.* **84**, (1852) 237); die ersteren in zunehmendem Maße nach Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Sc. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 498; **30**, (1908) 184). [S. a. S. 527.]

Ammoniumoxalat-Lsg. [auch Alkalioxalat, WASSJUCHNOW (18)] löst wenig, R. BUNSEN (*Ann.* **155**, (1875) 375) [Ce und Di nicht, E. BENZ (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 297)], auch h. konz., G. P. DROSSBACH (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 657), C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 981), mehr mit fallender Basizität, die Ytteritverbb. viel erheblicher als die Ceritverbb., unter B. wohl definierter Doppelsalze, namentlich bei Sc. Auch die Ceritverbb. neigen zur B. von Komplexen. Aus h. konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. [scheidet sich La, BENZ] scheiden sich die Oxalate beim Erkalten fast völlig wieder aus. WASSJUCHNOW (18). Komplexe Verbb. bilden sich um so weniger leicht, je höher die Basizität ist. BRAUNER (972). Die Löslichkeit steigt in der Reihe Ho, Er, Tu, Ad, Cp bis zur zehnfachen Löslichkeit des Anfangsgliedes. C. AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **27**, (1906) 935; **29**, (1908) 181). [S. a. S. 526, 538.] Die Oxalate der Sc, (Th) und der Y-Metalle mit den höchsten At.-Geww. sind in sd. konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. viel löslicher als die Oxalate der Y-Metalle mit niedrigerem At.-Gew., der Tb- und Ce-Metalle. O. HOLMBERG (*Ark. Kem. Min.* **4**, (1911) Nr. 2; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 228). Die Lsg. von 1 g $(NH_4)_2C_2O_4$ in 38.265 g W. nimmt zehnmal mehr Yb- als Y-Oxalat auf. A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 157). Bei 20° enthält die mit $R_2(C_2O_4)_3$ gesättigte Lsg. von 100 g $(NH_4)_2C_2O_4$ in 3800 g W. 0.0233 g La_2O_3, 0.0263 Pr_2O_3, 0.0335 Nd_2O_3, 0.0417 Ce_2O_3, 0.2562 Y_2O_3, sodaß sich die Löslichkeiten wie 1 : 1.13 : 1.44 : 1.80 : 10.99 verhalten. BRAUNER (972).

In Alkyloxalaten steigt die Löslichkeit im allgemeinen in der Reihe La, Nd, Gd, Dy, Y, Tu, Yb. Nur rückt Dy in Aethylaminoxalat hinter Y, in Triäthylaminoxalat hinter Tu. A. J. GRANT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 934).

Uranylsalze lösen zu komplexen Verbb. [S. bei La und Ce in VI, 2.] O. HAUSER (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 677).

Malonate sind etwas l. in Malonsäure und Ammoniummalonat, O. HOLMBERG (*Akad. Afh. Uppsala* **1906**); ll. in Mineralsäuren und Malonsäure, wl. in Essigsäure, unl. in A., durch diesen selbst in Ggw. freier Mineralsäuren fällbar. Alkoh. Malonsäure fällt milchige Ndd., die flockig und nach längerer Zeit kristsch. werden. Die entwässerten Malonate sind ll. in Eiswasser und krist. beim Erhitzen. H. ERDMANN u. F. WIRTH (*Ann.* **361**, (1908) 198).

Bei den *Succinaten* der Y-Gruppe nimmt die Löslichkeit mit wachsendem At.-Gew. ab. [S. 500.] — *Malate* lösen sich in Äpfelsäure und Alkalimalat. Aus den Lsgg. fällt Alkohol Komplexsalze, NH_3 nach längerer Zeit $R(OH)_3$. G. JANTSCH (*Schweiz. Ges.*; *Chem. Ztg.* **38**, (1914) 794). — *Tartrate* sind ll. in Weinsäure und in andern Säuren, sowie Ammoniumtartrat. [P.] Die Löslichkeit in Aceton nimmt zu in der Reihe Yb, Ho, Er, Dy, Y. [S. 528.] NH_4-Doppeltartrate sind l. in der Cerit-, wl. in der Ytteritgruppe. [S. 422, 499.]

Von den *Benzoaten* $R(C_6H_5.CO_2)_3, xH_2O$ (x = 2 bei La und Nd, 3 bei Ce und Pr, 4 bei Sm) lösen 100 g W. von 25° beim La 0.4151 g, Ce 0.2904, Pr 0.2884, Nd 0.4610, Sm 0.3798. Sll. in Säuren. Die Lsgg. fällt NH_3 oder Oxalsäure quantitativ. W. MARZAHN (*Dissert.*, *Königsberg* **1910**, 49). — Die *Salicylate* der Ceritgruppe sind weniger l. als die der Ytteritgruppe. [S. 422.] 100 g W. von 25° lösen bei La 0.1756 g, Ce 0.1383, Pr 0.1386, Nd 0.1822, Sm 0.2322. L. in Mineralsäuren. Die Lsgg. werden durch NH_3 oder Oxalsäure gefällt. MARZAHN (24). Die Y-Verb. ist swl. JAMES (1331). — Von den *Phthalaten* ist besonders das des Y [oder das basische Salz] swl. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1331); WUORINEN. [Näheres S. 501.] — *Y-Phenylacetat* ist unl. JAMES (1331). — Die *Phenoxyacetate* der Ceritmetalle sind sehr viel weniger l. als das des Y (wl.). JAMES (1332).

Bei den *Pikraten* [Zus. S. 586] steigt die Löslichkeit vom Di zum Er und Ho, zum Y [S. 422, 529]. Es lösen 100 g W. von 25° beim La 2.033 g, Ce 1.862, Pr 2.008, Nd 1.920, Sm 2.827. L. in Säuren, A. und Äther. MARZAHN (40). — Von den *Hippuraten* $R(C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2)_3, xH_2O$ (x = 4 bei La, Ce, Pr; 3 bei Nd, Sm; bei 100° x = 0) lösen 100 g W. von 25° beim La 0.1985 g, Ce 0.1670, Pr 0.1514, Nd 0.1533, Sm 0.1987. Ll. in Mineralsäuren und Hippursäure. Aus den Lsgg. durch NH_3 oder Oxalsäure quantitativ fällbar. MARZAHN (56).

Die *Aethylsulfate* zeigen in W. und in A. zunehmende Löslichkeit in der Reihe Ceritgruppe (Pr, Nd, La), Terbin-, Ytteritgruppe, in letzterer Tb-Y, Ho-Dy, Er-Yb. Sie verseifen leicht. G. URBAIN (*Compt. rend.* **126**, (1898) 835; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 376, 381; *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 229, 270; [8] **18**, (1909) 274). [Weiteres S. 423, 469, 502, 529.] — Das p-*Sulfobenzoat* des Y unterscheidet sich in der Löslichkeit beträchtlich von den Sulfobenzoaten der Ceritmetalle. H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 312). — Die *Azobenzolsulfonate* (aus den h. verd. sauren Lsgg. der Oxyde in HCl) der Y-Gruppe sind swl. selbst in verd. Säuren. J. P. BONARDI u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 2643). — Das p-*Anilinsulfonat (Sulfanilat)* des Pr ist weniger l. als das des Nd. [S. 470.] — Die m-*Nitrobenzolsulfonate* der Ceritmetalle, des Sm und (in beschränkterem Maße) der Y-Metalle mit den höchsten At.-Geww. sind löslicher als

die des Ho und der Tb-Metalle. O. HOLMBERG (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 230). [Weiteres S. 423, 469.] Die Löslichkeit der Di-Verb. ist dreimal so groß wie die der La-Verb. In 100 T. W. von 15° lösen sich Teile wasserfreies Salz bei La 16.0, Ce 25.5, Pr 33.9, Nd 46.1, Di 47.8, Y 48.3, Sm 50.9, dagegen Gd 43.8. HOLMBERG (*Akad. Afh. Uppsala* **1906**, 74).

Bei den 1 : 4 : 2-*Bromnitrobenzolsulfonaten* steigt mit wachsendem At.-Gew. die Löslichkeit zunächst (von La zu Ce zu Pr zu Nd, Salze mit $8H_2O$), nimmt dann von Sm, dessen Salz leichter l. als das des Nd ist, zu Eu zu Gd ab (Salze mit $10H_2O$) und steigt schließlich zu Er, Tu und Yb (Salze mit $12H_2O$). Die Löslichkeit des Y-Salzes (mit $10H_2O$) ist gleich der des Er-Salzes. S. H. KATZ u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 874).

Die *Dimethylphosphate* sind viel löslicher in k. (25°) als in h. (80° bis 95°) Wasser. H. C. HOLDEN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 639). [S. a. L. JORDAN u. B. SM. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2617).] Die Löslichkeit der wasserfreien Verbb. nimmt im Gegensatz zu derjenigen anderer Salze in folgender Reihenfolge [in Klammern T. Salz in 100 T. W. bei 25°] ab: La (103.7), Ce (79.6), Pr (64.1), Nd (56.1), Sm (35.2), Gd (23), Y (28), Er (1.78), Yb (1.2). Die Lsgg. scheiden sehr allmählich eine Gallerte aus. J. C. MORGAN u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 13). [S. a. S. 424, 529.]

d⁷) Metallverbindungen.

Die *Chromate* sind wl., die Dichromate ll. W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (*Ann.* **320**, (1902) 268). Die Löslichkeit der Chromate wächst mit dem At.-Gew., G. KRÜSS u. A. LOOSE (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 96); in der Reihenfolge Ce, La, Pr, Nd, Sm, Tb, Yb, Y, Gd. R. BÖHM (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1296). [Weiteres s. S. 425, 505, 530.] — Die *Kakodylate* nehmen in ihrer Löslichkeit zu nach Y, Ceritelemente, Tb, Dy. C. F. WHITTEMORE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 131). Die des Pr und La sind leichter l. als das des Y. H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 312). [Weiteres S. 426, 532.] — Das *Ferrocyanid* des Er ist weniger l. in verd. HNO_3 als das des Y. ROWLAND [S. 532]. Von den *Ferricyaniden* ist das des La etwas löslicher als das wl. des Nd, das des Y viel weniger l., noch weniger l. die des Er, Tu und Yb. A. J. GRANT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 936). — Die *Kobalticyanide* des Dy und Ho sind weniger l. als die des Nd und Y. JAMES u. WILLAND [S. 533]. Die Löslichkeit der Cerit-*Kobaltiake* ist sehr gering, die der Ytteritverbb. ziemlich groß. GIBBS [S. 427].

M. *Einzelne physikalische und chemische Merkmale.*

M¹. *Physikalische Eigenschaften.*

a) Kristallographisches, Struktur und Isomorphismus.

a¹) Verschiedenes.

Die **Isotropie** von Kristallen (Fehlen des Interferenzbildes), die viel seltene Erden enthalten, ist auf das Bombardement von α-Strahlen (aus den radioaktiven Beimengungen) zurückzuführen. Erhitzen macht sie manchmal, meist unter Erglühen, wieder anisotrop. O. MÜGGE (*Nachr. Götting.* **1922**, 110; *C.-B.* **1923**, III, 17). Außer durch radioaktive Strahlung innerhalb und außerhalb der Kristalle der Mineralien können sie optisch isotrop werden durch Aufnahme von W. Dabei werden die typischen Ionengitter (wie $Y^{\cdots}NbO_4{}'''$) umgeladen zu einer festen Lsg. (wie Y_2O_3 in Nb_2O_5) in Form W.-haltiger Gläser, und zwar

um so leichter, je schwächer Base und Säure sind. Beim Erhitzen wird die Ionenverb. unter Aufglühen rückgebildet. Die dabei frei werdende Wärme setzt sich aus der Verb.-Wärme der Oxyde und der Kristallisationswärme zusammen. V. GOLDSCHMIDT (*Vidensk. Skr.* [I] **1924**, Nr. 5; *C.-B.* **1924**, II, 1328).

Die **Kristallstruktur** der Oxyde ergibt keine scharfe Trennung zwischen den Cerit- und Ytteritmetallen. Den letztern würden z. B. Sm, Eu und Gd bei tiefen, den erstern bei hohen Tempp. zuzuordnen sein. Die *Oxyde* R_2O_3 zeigen mindestens 3 Kristallarten A, B (bei Gd in 2 Arten) und C, die sich im allgemeinen [nähere Angaben bei den einzelnen Elementen] in dieser Reihenfolge mit abnehmender Temp. bilden und durch Erhitzen teilweise ineinander umgewandelt werden können. Ausschließlich C weisen Sc, Y, Ho, Er, Tu, Yb, Cp (z. B. bei 1100°) auf. Die Kristallart A ist hexagonal, sehr gut spaltbar nach der Basis, weicher als die andern; B wahrscheinlich pseudotrigonal; C regulär (kubisch), mit 16 Mol. im Elementarkörper, der Raumgruppe O^h_{10} und den Gitterabständen d_{100} = 10 Å. Die Gitterdimensionen von A (relative) nehmen ab in der Reihe La, Ce, Pr, Nd; von B in der Reihe Nd, Sm, Eu, Gd, also mit steigender Ordnungszahl in der Horizontalreihe des periodischen Systems. Dieselbe Abnahme und entsprechend eine Zunahme mit der Ordnungszahl in der Vertikalreihe des Systems zeigen die Gitterdimensionen (a Å.) von C:

	Sc	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp[Ct?]
a Å.	9.79	10.60	10.85	10.84	10.79	10.70	10.63	10.58	10.54	10.52	10.39	10.37

Der Gitterabstand verringert sich bei A zwischen den Ordnungszahlen 57 und 60 um 0.9 %, bei B zwischen 60 und 69 um 1.1 %, bei C zwischen 62 und 71 um 0.5 %. Mit steigender Kernladungszahl wird also die Kontraktion kleiner. V. W. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH (*Norske Vidensk. Akad. Oslo* [I] **1925**, Nr. 5; *C.-B.* **1925**, II, 448). In der Reihe der Lanthaniden (Elementen mit den Ordnungszahlen 58 bis 71) vermindern sich die Gitterdimensionen mit steigender Kernladung regelmäßig. Die Umwandlungspunkte von A, B, C erhöhen sich mit wachsender Ordnungszahl. Nur zwischen Y und La sind sie verlagert. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE (*Norske Vidensk. Akad. Oslo* [I] **1925**, Nr. 7; *C.-B.* **1925**, II, 1128).

Die *höhern Oxyde* haben die R-At. in einem regulären flächenzentrierten, die O-At. wahrscheinlich im $CaFl_2$-Gitter mit den Kantenlängen 5.41 Å. für CeO_2, V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Vidensk. Skr.* [I] **1923**, 5; *C.-B.* **1923**, I, 1149), 5.488 für Pr_6O_{11}, 5.278 für Tb_4O_7. Die beiden letzteren haben außerdem ein Elementarparallelepiped mit den Kantenlängen 10.98 und 10.55 Å. CeO_2 hat ein kleineres Gittervol. als Ce_2O_3. GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH.

Bei den *Ceritmolybdaten* $R_2(MoO_4)_3$ vermindert sich nach den röntgenographischen Unterss. [*a. a. O.*, 377] das Vol. der Elementarkörper gleichmäßig mit dem Ansteigen des At.-Gew. und der Ordnungszahl. F. ZAMBONINI u. R. G. LEVI (*Atti dei Linc.* [6] **2**, (1925) II, 462 [II.]).

Kristallographisches über die *Salze* unter L², a) [S. 581 ff.], über die *Mineralien* Monazit, Betafit, Euxenit, Ampangabeit, Columbit aus Madagaskar: H. UNGEMACH (*Bull. soc. franç. minér.* **39**, (1916) 5). [S. a. die mikrochem. Bestt. von BEHRENS in den Abschnitten L², a) und M².]

a[2]) Isomorphismus.

Einiges wurde schon unter L[2], b) [S. 588] gebracht.

Oxyd-Mischkristalle von Lanthaniden mit benachbarten Elementen lassen sich erhalten; so in C $(Sc,Jn)_2O_3$, $(Y,Tl)_2O_3$, $(Y,Bi)_2O_3$. Weniger verwandt ist in A (Mischungslücken) α-Al_2O_3 mit La_2O_3 und Nd_2O_3, noch weniger (keine eindeutige Mischkristalle) mit Sc_2O_3 und Y_2O_3. GOLDSCHMIDT, BARTH u. LUNDE. — Die *Nitrate* $R(NO_3)_3,6H_2O$ sind (Di, Mischkristalle von Gd mit Ho, von Y mit Er) triklin; $Ce(OH)(NO_3)_3,4^1/_2H_2O$ ist monoklin. HAITINGER bei L. HAITINGER u. V. v. LANG (*Ann.* **351**, (1907) 450). Von den Doppelnitraten sind die des La, Ce^{III} und Pr mit denen des Rb isomorph, anscheinend auch die des La und Ce^{III} mit Na, nicht die des La mit (NH_4), K, Rb, Cs, Tl untereinander. S. WIGDOROW (*Dissert.*, *Zürich* **1910**, 59, 40). Die Doppelnitrate $R_2Me_3(NO_3)_{12},24H_2O$ (Me = Mg, Mn, Zn, Ni, Co) sind völlig isomorph mit denen, in denen R = Bi ist. G. URBAIN u. H. LACOMBE (*Compt. rend.* **137**, (1903) 568).

Die *Nitrate* und *Sulfate* des Di, Y, Pr und wahrscheinlich auch des La sowie das m-Nitrobenzolsulfonat des Y sind isomorph mit den entsprechenden Bi-Salzen. G. BODMAN (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 254; *Om Isomorfi mellan salter af Vismut och de sällsynta Jordmetallerna, Akad. Afh., Uppsala* **1906**). [Vorläufige Mitteilung: BODMAN (*Ber.* **31**, (1898) 1237). Weiteres bei den Nitraten und Sulfaten des La, Di, Pr, Pr u. Ce, Y, beim Nitrobenzolsulfonat des Y und unter den Bi-Verbb. des La, Di, Pr und Ce, Y.] Gegen die Isomorphie der Nitrate spricht nicht das Bestehen von Doppelsalzen der Chloride und Bromide. J. DEHNICKE (*Dissert., Berlin* **1904**, 55). — Die Nitrate und Sulfate des Ce^{IV} sind mit denen des Th isomorph. V. CUTTICA u. A. TOCCHI (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 628). — Die sauren R^{III}-Salze der *Cerischwefelsäure* $R^{III}HCe(SO_4)_4,12H_2O$ sind für R^{III} = La, Ce, Nd (vielleicht auch Pr) isomorph (hexagonal) mit nach wachsendem At.-Gew. etwas abnehmendem c im Achsenverhältnis a : c. B. BRAUNER (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 293).

Nitrate, *Sulfate*, *Chloride*, *Wolframate* [s. a. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [3a] **3**, (1878/79) 25; **4**, (1879) 233; *Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 467); QU. SELLA (*Atti dei Linc.* [3a] **3**, (1878/79) 26; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 631); auch unter Di usw.] und *Molybdate* [s. a. weiter unten] bilden mit den entsprechenden Salzen der Erdalkalimetalle und des Bleis aus Lsgg. oder Schmelzen homogene Mischkristalle, bald vollständig, bald sehr ausgedehnt, bald sehr beschränkt. Die B. wird durch die Vers.-Bedingungen sehr beeinflußt, ebenso die Zus., letztere auch durch die Substanzmengen und die Dauer der Erhitzung (bei den Schmelzen). Unter gleichen Vers.-Bedingungen liefern die Y-Verbb. Mischkristalle schwieriger und beschränkter als die Ceritverbb. Ggw. von Ce ermöglicht die Darst. Y-reicherer Verbb. und erhöht (wie die anderer Ceritmetalle) die Stabilität jener Phasen der Y-Verbb., die sonst instabil wären. Die Beziehungen zwischen den Elementen der Ce- und Y-Gruppe zu den Erdalkalimetallen scheinen mit denen zwischen Li und Ca vergleichbar zu sein. Das Verhalten der Cerit- und Ytteritelemente ist eine Folge ihrer Stellung im periodischen System, wenn man nach Werner die Ceritelemente auf eine Gerade zwischen dem Ba und dem höheren Y-Homologen, das Y auf eine andere Gerade legt. Das Molekularvol. der tetragonalen Phasen der Wolframate und Molybdate ist etwa dreimal so groß wie das derjenigen des Ca und Pb. Die Winkelwerte liegen zuweilen, wie namentlich bei $CaMoO_4$-$Di_2(MoO_4)_3$, stark außerhalb jener der Bestandteile. F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5a] **22**, (1913) I, 519;

Riv. Miner. **45/46**, (1916) 3; *Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 244; *Z. Kryst.* 58, (1923) 280). — Mit den Salzen des dreiwertigen Thalliums besteht kein Isomorphismus. $(NH_4)La(SO_4)_2, 4H_2O$ ist anscheinend isopolymorph mit $(NH_4)Tl(SO_4)_2, 4H_2O$. Die Mischbarkeit, auch der Tl- mit der Nd-Verb., ist sehr gering. Ebenso liefern andere Doppelsalze der seltenen Erdmetalle negative Ergebnisse. F. ZAMBONINI u. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [6] **1**, (1925) 8).

Die *Fluoride* bilden mit denen des Ca Mischkristalle. TH. VOGT (*N. Jahrb. Miner.* **1914**, II, 9). — Die *Acetylacetonate* sind im allgemeinen sehr feine nicht meßbare Nadeln. Das Sc-Salz dagegen zeigt rhombisch-bipyramidale Tafeln, die isomorph mit den Salzen des Zn und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, isodimorph mit dem monoklin-prismatischen Aluminiumacetylacetonat sind. F. M. JAEGER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **33**, (1914) 385). — Mischkristalle der *Succinate* bestehen von Pr mit La und Ce, von La mit Nd, nicht von Nd mit La und Sm. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 77). Die des Sm und Di sind isomorph, des La und Ce isodimorph. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1902) 31, 113).

Die *Aethylsulfate* $R^{III}(SO_4.C_2H_5)_3, 9H_2O$ sind streng isomorph. Die Schwankungen der Winkelwerte an den Kristallen ein und desselben Salzes [als Beispiele sind bei den einzelnen Metallen nur die von Ce, Y und Er angeführt] sind größer als die mittleren Unterschiede zwischen den Werten bei den aufeinander folgenden Salzen der Reihe. Die tafelartigen Kristalle sind hexagonale, nach zwei parallelen Flächen abgestumpfte Prismen. Die Symmetrie ist hexagonal-bipyramidal. Für die ideale Form $a : c = 1 : 0.5062 \pm 0.0012$. Spaltbar sehr vollkommen parallel $\{10\bar{1}0\}$. Spaltflächen stark glänzend. Optisch negativ einachsig; Doppelbrechung 0.009 ± 0.002, Indices 1.481 bis 1.491 für ordentliche, 1.471 bis 1.483 für außerordentliche Strahlen. Die spez. Geww. ändern sich (mit Ausnahme des Ce) proportional den At.-Geww., nicht aber die Mol.-Vol.:

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
At.-Gew.	88.6	139.0	140.25	140.6	144.3	150.4
$D_{4^\circ}^{25}$	1.764	1.845	1.930	1.876	1.883	1.904
Mol.-Vol.	709.80	733.27	702.27	722.86	724.10	722.52

	Gd	Dy	Er	Tu	Yb
At.-Gew.	157.3	162.5	167.7	168.5	172
$D_{4^\circ}^{25}$	1.919	1.942	1.948	2.001	2.015
Mol.-Vol.	724.07	720.85	722.66	705.6	702.76

Auch für die topischen Parameter besteht der Parallismus nicht. Gänzlich verschiedene Eigenschaften zeigt $Sc(C_2H_5.SO_4)_3, 9H_2O$, das wahrscheinlich isomorph mit dem monoklinen Zn-Salz ist. JAEGER (350, 374, 377, 385). — Die *p-Dibrombenzolsulfonate* $R^{III}(C_6H_3Br_2.SO_3)_3, 9H_2O$, die aus der h. Lsg. von R_2O_3 in der Säure bei 35° bis 37° krist., sind rhombische Prismen, isomorph für La, Pr, Nd, Ce (bei Ce größere Abweichung im Axenverhältnis). Die bei gewöhnlicher Temp. mit 9 Mol. H_2O erhaltenen Salze sind monoklin und (auch Sm) wahrscheinlich isomorph. Die Gd-Verbb., die bei 50° mit 3½, bei 25° mit 6 Mol. H_2O entstehen, sind monoklin. H. E. ARMSTRONG u. E. H. RODD (*Proc. Roy. Soc.* [A] 87, (1912) 208).

Über Isomorphie der *Silicowolframate* s. S. 587, 588. — Die komplexen Molybdate von NH_4 mit La, Ce, Nd, Pr, Sm sind triklin pinakoidal, vollkommen isomorph.

E. Billows (*Riv. miner.* **38**, 82; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 500). [Weiteres bei den einzelnen Verbb.] Die aus den Schmelzen der Chloride mit Na_2MoO_4 erhaltenen Molybdate sind [vgl. a. oben] isomorph mit denen der Erdalkalimetalle, des Pb und Th. Sie bilden tetragonale Bipyramiden mit a : c bei Y 1 : 1.5422, La 1 : 1.5504, Ce 1 : 1.5624, Pr 1 : 1.5439, Nd 1 : 1.5480 (entsprechend bei Ca 1 : 1.5513, Sr 1 : 1.5738, Ba 1 : 1.6232, Pb 1 : 1.5777, Th (a : 2c) 1 : 1.4713) und dem Winkel (112) : (11$\bar{2}$) = 84° 18′ für Ce^{III}, 84° 44½′ La, 84° 50′ Nd, 84° 59′ Pr, 85° 2½′ Y, 87° 42′ Th. F. Zambonini (*Compt. rend.* **176**, (1923) 1474; *Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 42). Die Röntgenspektrogramme der Ceritmolybdate ergeben für alle dieselbe Kristallstruktur, die auch dieselbe wie die der Erdalkalimolybdate und des $PbMoO_4$ [über diese s. Zambonini u. Levi (II, 226)] ist, sodaß vollkommener Isomorphismus besteht. Zambonini u. Levi (II, 462). In der Ceritgruppe ist der Isomorphismus des Sm mit den Metallen, die dem Ca isomorphogen sind, am schärfsten ausgebildet. So gibt $Sm_2(MoO_4)_3$ mit $PbMoO_4$ in jedem Verhältnis Mischkristalle, mit $CaMoO_4$ bis 68.2% $Sm_2(MoO_4)_3$, mit $SrMoO_4$ bis 46.56. G. Carobbi (*Rend. fis. Nap.* [3] **31**; *C.-B.* **1925**, II, 1504). — In der isomorphen Reihe der Erd- und Erdalkalimolybdate enthalten die Elementarkörper gleiche Vol. der Gemische. Die Netzkonstanten von $Sm_2(MoO_4)_3$ stehen denen des $CaMoO_4$ nahe, die der andern Ceritmolybdate denen des $CaMoO_4$ und $SrMoO_4$. Zambonini u. Levi (II). — Über Isomorphismus s. a. Engström (*Unders. några miner., Dissert., Uppsala* **1887**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 191); Holmquist (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1897) 181; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 305).

b) Spezifische Gewichte und andere Konstanten.

Die D. der Handels-Ceritoxyde ist der Glühtemp. proportional, weil sie Luft adsorbiert enthalten, die vollständig erst bei 1200° ausgetrieben wird. W. S. Chase (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1579). — D. und Aeq.-Vol. nach der Zusammenstellung von P. Niggli (*Z. Kryst.* **56**, (1921/22) 40, 41):

Verb.; Kristallsystem.	Y		La		Ce	
	D.	Aeq.-Vol.	D.	Aeq.-Vol.	D.	Aeq.-Vol.
R_2O_3 (? rhomboedrisch)	5.064	44.6	6.41	50.8	6.74	48.7
$R(NH_4)_2(NO_3)_5, 4H_2O$ (monoklin)	—	—	2.135	ca. 261	—	—
$[R_2(SO_4)_3, 8H_2O] : 2$ (monoklin)	2.558	119.2	—	—	—	—
$[R_2(SO_4)_3, 9H_2O] : 2$ (hexagonal)	—	—	2.835	128.8	2.825	128.8
$RNH_4(SO_4)_2, 4H_2O$ (monoklin)	—	—	2.516	167.4	2.523	167.4
$[R_2(SeO_4)_3, 8H_2O] : 2$ (monoklin)	2.895	129.7	—	—	—	—
$[R_2(SeO_4)_3, 10H_2O] : 2$ (rhombisch)	2.78	17.4	—	—	—	—
RCl_3	—	—	3.947	62.2	—	—
$[R_2(CO_3)_3, 8H_2O] : 2$ (rhombisch)	—	—	2.67	112.8	—	—
$R(CH_3.CO_2)_3, 4H_2O$ (triklin)	1.696	199.2	—	—	—	—
$R(C_2H_5.SO_4)_3, 9H_2O$	1.764	354.9	1.845	366.64	1.930	351?
$3RHg(CN)_2(SCN)_3, 12H_2O$ (rhombisch)	2.544	486.2	—	—	—	—
" (monoklin)	—	—	2.691	478.3	2.692	478.6
$RPt_3(CN)_{12}, 18H_2O$ (monoklin)	—	—	2.626	ca. 285	2.657	ca. 283
$[RPt_3(CN)_{12}, 21H_2O] : 2$ (rhombisch)	2.376	306	—	—	—	—

Verb.	Pr (Di) Nd		Sm		Gd		Er		Yb	
	D.	Aeq.-Vol.	D.	Aeq.-Vol.	D.	Aeq.-Vol.	D.	Aeq.-Vol.	D.	Aeq.-Vol.
R_2O_3	7.0 (Pr)	47.1	8.347	41.8?	7.407	48.9?	8.640	44.3	9.17	43,1
$R(NH_4)_2(NO_3)_5, 4H_2O$.	2.11	ca. 265	—	—	—	—	—	—	—	—
$[R_2(SO_4)_3, 8H_2O] : 2$ . .	2.819 Pr 2.85 Nd	126.6 126.5	2.93	125.1	3.01	124.1	3.18	120.7	3.286	118.6
$[R_2(SO_4)_3, 9H_2O] : 2$ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$RNH_4(SO_4)_2, 4H_2O$ . .	3.080 ?	137.7 ?	—	—	—	—	—	—	—	—
$[R_2(SeO_4)_3, 8H_2O] : 2$.	3.25	131.9	—	—	3.31	134.2	3.516	129.3	—	—
$[R_2(SeO_4)_3, 10H_2O] : 2$.	—	—	—	—	3.05	181	3.171	177	—	—
RCl_3	4.017 Pr 4.195 Nd	61.6 59.8	4.465	57.5	—	—	—	—	—	—
$[R_2(CO_3)_2, 8H_2O] : 2$ . .	2.861	106.7	—	—	—	—	—	—	—	—
$R(CH_3 . CO_2)_3, 4H_2O$.	1.892	207.7	—	—	—	—	2.114	197.6	—	—
$R(C_2H_5 . SO_4)_3, 9H_2O$.	1.876 Pr 1.883 Nd	361.45 362.50	1.904	321.26	1.919	362.03	1.948	361.33	2.019	351.38
$3RHg(CN)_2(SCN)_2, 12H_2O$	—	—	—	—	—	—	2.740	480.3	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$RPt_3(CN)_{12}, 18H_2O$ . . .	2.679	ca. 281	—	—	—	—	—	—	—	—
$[RPt_3(CN)_{12}, 21H_2O] : 2$.	—	—	—	—	2.563	310	2.620	307	—	—

Das Mol.-Vol. scheint im allgemeinen, abgesehen von einem möglichen Minimum, mit wachsender Elektronenzahl (Y 36, La 54, Ce 55, Pr 56, Nd 57, Sm 59, Gd 61, Er 65, Yb 67) abzunehmen. NIGGLI (23).

D., Aeq.-Vol. (M.V.), mittlerer Brechungsindex für Na-Licht (n), $Q = (n^2 - 1) : (n^2 + 2)$, Doppelbrechung $(n_\gamma - n_\alpha)$, spez. (R.) und Aeq.-Refraktion (M.R.) für die *Sulfate*, *Aethylsulfate* [F. M. JAEGER, (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* [3] **33**, (1914) 380); vgl. a. oben u. S. 616] und *Molybdate* [F. ZAMBONINI (*Compt. rend.* **176**, (1923) 1475; *Z. Kryst.* **58**, (1923) 226)] nach der Zusammenstellung von E. WIDMER (*Z. Kryst.* **60**, (1924) 221, 220):

$\frac{Pr_2(SO_4)_3, 8H_2O}{2}$				$\frac{Nd_2(SO_4)_3, 8H_2O}{2}$			
D. Q.	M. V, R.	n	$n_\gamma - n_\alpha$	D. Q.	M. V. R.	n	$n_\gamma - n_\alpha$
		M. V.				M. R.	
2.819 0.3185	126.7 0.113	1.5500	0.0208	2.85 0.3192	126.45 0.112	1.5513	0.0208
		40.36				40.37	

[Nun folgt die Tabelle auf S. 614.]

Die Molekularrefraktion steigt in der Reihe $\overset{+++}{Y}_{36}$ bis $\overset{+++}{La}_{54}$ mit zunehmender Elektronenzahl. WIDMER (233). Die isosteren Reihen stimmen nicht im Intervall $\overset{+++}{Pr}_{56}$—$\overset{+++}{Nd}_{57}$ [Skizze im Original]. WIDMER (236).

Die Kurven der *Molekularvol.* der Verbb. verlaufen unregelmäßig, fallen im großen und ganzen mit wachsendem At.-Gew., L. F. NILSON u. O. PETTERSSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, Nr. 6, (1880) 45), oder abnehmendem At.-Vol., namentlich bei den wasserfreien Sulfaten (außer Yb), denen mit 8 Mol. H_2O (außer Ce), den Aethylsulfaten ($9H_2O$) und Platocyaniden ($18H_2O$). Von den Selenaten ($8H_2O$) hat das des Sm (ll. Kriställchen) ein viel kleineres Mol.-Vol. als das des Gd und Yb (große wl. Prismen). Für die Oxyde R_2O_3 verläuft die Kurve nur je innerhalb der Cerit- und Ytterit-

Verbindungen	D. Q.	M. V. R.	n M. R.	ω—ε	D. Q.	M. V. R.	n M. R.	ω—ε	D. Q.	M. V. R.	n M. R.	ω—ε
	Y^{+++}_{36}				La^{+++}_{54}				Ce^{+++}_{55}			
$\frac{R_2(SO_4 \cdot C_2H_5)_6, 18H_2O}{2}$	1.764 0.2884	709.8 1.1635	1.487 102.36	0.010	1.845 0.2835	733.27 0.1537	1.479 103.98	0.009	1.930 0.2847	702.27 0.1475	1.481 99.99	0.008
$\frac{R_2(MoO_4)_3}{2}$	4.79 0.5102	137.4 0.1065	2.031 70.10	—	— —	— —	— —	—	5.03 0.5091	151.2 0.1012	2.0277 (ε) 76.97	0.0126
Verbindungen	Pr^{+++}_{56}				Nd^{+++}_{57}				Sm^{+++}_{59}			
$\frac{R_2(SO_4 \cdot C_2H_5)_6, 18H_2O}{2}$	1.876 0.2801	722.86 0.1493	1.484 101.22	0.007	1.833 0.2862	742.10 0.1520	1.484 103.61	0.008	1.904 0.2876	722.52 0.1510	1.487 103.89	0.009
$\frac{R_2(MoO_4)_3}{2}$	4.84 0.5023	157.3 0.1038	2.007 (ε) 79.02	—	5.14 0.5272	149.5 0.09868	2.0218 (ε) 75.83	0.0021	— —	— —	— —	—
Verbindungen	Eu^{+++}_{60}				Gd^{+++}_{61}				Dy^{+++}_{63}			
$\frac{R_2(SO_4 \cdot C_2H_5)_6, 18H_2O}{2}$	1.909 0.2894	722.31 0.1516	1.491 103.53	0.010	1.919 0.2878	724.07 0.1500	1.487 104.42	0.008	1.942 0.2898	720.85 0.1492	1.491 104.44	0.014
Verbindungen	Er^{+++}_{65}				Tu^{+++}_{66}				Yb^{+++}_{67}			
$\frac{R_2(SO_4 \cdot C_2H_5)_6, 18H_2O}{2}$	1.948 0.2908	722.66 0.1493	1.493 105.07	0.011	2.001 0.2891	705.59 0.1445	1.490 102.00	0.006	2.019 —	702.76 0.1437	1.492 102.00	0.014

gruppe parallel mit derjenigen der At.-Vol. Im übrigen sind die Mol.-Vol. in den erstern verhältnismäßig niedriger als in der letztern. C. Benedicks (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 44).

Die D. der *Oxyde* R_2O_3 nimmt mit steigendem At.-Gew. in der Reihe Y, La, Ce, Sm, Er, Yb zu, Jaeger; vom La (D^{15}_{4}. 6.51) zum Sm (7.43) zu, dann langsam wieder ab (Gd_2O_3 7.407). Entsprechend hat das Mol.-Vol. bei Nd_2O_3 einen niedrigsten Wert (46.49). W. Prandtl (*Ber.* **55**, (1922) 694). Die Mol.-Vol. nehmen mit steigendem At.-Gew. zwischen Sc und Cp [vgl. die Struktur der Oxyde, S. 609] zu. Goldschmidt, Ulrich u. Barth. [Über ihre Ähnlichkeit s. B. D. Steele (*Chem. N.* **84**, (1901) 245).] Aeq.-Vol. von CeO_2 (kubisch) 23.3 ?, ber. aus D. 7.4 ?. Niggli (40). Bei den natürlichen O-Doppelverbb. ist das Vol. etwa gleich der halben Summe der Vol. der Bestandteile, wenn das Schwermetall nicht überwiegt, größer im andern Falle und bei den Halogeniden. J. J. Saslawsky (*Z. Kryst.* **59**, (1923/24) 174). [Beispiele bei den einzelnen Mineralien in VI, 2.]

D^{0}_{4}. (in o-Chlortoluol) und Mol.-Vol. der *Doppelnitrate* $Me_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ [Me = Mg, Mn, Zn, Ni, Co] nach G. Jantsch (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 311):

	D^{0}_{4}.					Mol.-Vol.				
	Mg	Mn	Zn	Ni	Co	Mg	Mn	Zn	Ni	Co
La	1.988	2.080	2,161	2.146	2.131	768.3	778.6	763.8	759.7	765.5
Ce	2.002	2.102	2.188	2.173	2.157	764.2	771.6	755.5	751.5	757.5
Pr	2.019	2.109	2.215	2.195	2.176	758.0	769.3	751.0	744.3	751.1
Nd	2.020	2.114	2.208	2.202	2.195	761.2	771.0	750.0	745.3	748.0
Sm	2.088	2.188	2.283	2.272	2.237	742.4	750.3	732.8	727.7	739.2
Gd	2.163	—	2.351	2.356	2.315	723.0	—	717.5	707.0	720.5

Die Kurven der Mol.-Vol. verlaufen für die verschiedenen Me^{II}-Doppelnitrate ziemlich parallel. Die Co-Verbb. haben eine kleinere D. und ein viel größeres Mol.-Vol. als nach den At.-Geww. zu erwarten wäre, wie es sich auch bei ihren Verbb. $K_2Me(SO_4)_2,6H_2O$ und $MeSiFl_6,6H_2O$ zeigt. Jantsch.

Bei den *Sulfiden* der Ceritelemente nimmt die D. mit steigendem At.-Gew. nur wenig zu. W. Muthmann u. L. Stützel (*Ber.* **33**, (1900) 3415).

Die Aeq.-Vol. der *Sulfate* (wasserfrei und wasserhaltig) des La, Ce, Di, Y, Er liegen nahe beieinander. Der Unterschied von denen der *Selenate* (beide mit 8 Mol. H_2O) beträgt bei Y und Er 9 oder 10. Das Kristall-H_2O nimmt in den Sulfaten des La und Di ein viel größeres Vol. als in denen des Y und Er ein. O. Pettersson (*Nova Acta Upsal.* [3] **10**, Nr. 7, (1876) 13, 21). D. (pyknometrisch bestimmt durch Schweben in Gemischen von Methylenjodid, Bromoform und Benzol) und Mol.-Vol. nehmen bei $R_2(SO_4)_3,8H_2O$ zu mit steigendem At.-Gew. in der Reihe Y, Pr, Nd [für diese auch bei Jaeger mit darauf folgendem Er], Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Cp. Strenge Proportionalität ist namentlich beim Übergange Sm→Eu, Yb→Cp nicht vorhanden. G. v. Hevesy (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 227; **150**, (1925) 68). Mit dem Mol.-Vol. wächst auch die Größe der topischen Achsen. Jaeger. — Bei den *Selenaten* mit 8 und 10 Mol. H_2O wächst das spez. Gew. in der Reihenfolge Y, Di, Gd, Er. Jaeger.

Dasselbe gilt bei den *Chloriden* des La, Pr, Nd, Sm, Jaeger, C. Matignon (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1340), und des Gd. Dann sinkt die D.

langsam in der Reihe Tb, Dy, Yb, Lu. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 65, 77). Aus den Zahlen lassen sich keine Schlüsse auf die Stärke der Bindung der Valenzelektronen ziehen, weil $DyCl_3$ in einem andern System krist. als die andern. v. HEVESY (229). Die D. der wasserfreien Chloride wird vorteilhaft bei 0° in Amylbenzoat bestimmt. BOURION (64). — Die *Aethylsulfate* verhalten sich wie die Chloride. JAEGER. — Die Mol.-Vol. der *Molybdate* $R_2(MoO_4)_3$ sind für Y 137.4, Nd 149.5, Ce 151.2, Pr 157.3, La 158.9, $^3/_2$Th 168.3. F. ZAMBONINI (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 43).

c) Wärmeeigenschaften.

Die Oxyde haben hohe *Bildungswärmen* und einen Sdp., der 1000° bis 2000° über dem der Metalle liegt. W. ROY MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 280). Die aeq. Bildungswärme aus dem Metall ist für CeO_2 56.1 WE., Pr_2O_3 68.7, Nd_2O_3 72.5, La_2O_3 74.1. W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 44). Die Verbindungswärmen der Metalle mit O (und Cl) nehmen in der Gruppe Ti, Zr, Ce^{IV} mit steigendem At.-Gew. linear zu. W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **37**, (1914) 534). Nach der Bildungswärme der Chloride aus den Oxyden durch HCl (bezogen auf 1 At. O im Oxyd) stehen Pr (49.3 WE.) und Nd (47.7) zwischen Ca (64.8) und Mg (34.2). C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 397). Der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der Oxyde und Chloride nimmt vom La zum Pr zum Nd zum Sm und namentlich zum Y ab, sodaß bei Y schon der Übergang zu den Metalloiden erreicht wird. Umgekehrt ist YCl_3 flüchtiger als die andern. MATIGNON (435). — Werden Hydrogele entwässert und dann weiter erhitzt, so tritt (nun ohne weitere Änderung des Gew. und auch in indifferenten Gasen) ein *Verglühen* ein. L. WÖHLER (*Z. Chem. Ind. Koll.* **11**, (1912) 241).

Schmelzpunkt. — Abhängigkeit von Ordnungszahl und Anion (Cl,O): E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 262). — Die Schmpp. der Doppelnitrate $Me_2{}^IR(NO_3)_5$,aq. sind unscharf, außer bei Rb und Tl. Die der letztern sinken mit steigendem At.-Gew. von R^{III}. G. JANTSCH u. S. WIGDOROW (*Z. anorg. Chem.* **69**, (1911) 221). Die Schmpp. von $Me_3{}^{II}R_2(NO_3)_{12},24H_2O$, die ziemlich scharf sind, stellen Umwandlungstempp. in Verbb. mit weniger Kristall-H_2O dar. Sie fallen mit steigendem At.-Gew. von R und für Me^{II} in der Reihenfolge Mg, Ni, Co, Zn, Mn. JANTSCH (306). Im einzelnen (JANTSCH):

	Mg	Ni	Co	Zn	Mn
La	113.5	110.5	101.8	98.0	87.2
Ce	111.5	108.5	98.5	92.8	83.7
Pr	111.2	108.0	97.0	91.5	81.0
Nd	109.0	105.6	95.5	88.5	77.0
Sm	96.2	92.2	83.2	76.5	70.2
Gd	77.5	72.5	63.2	56.5	

Mit Verlust des Kristall-H_2O steigt der Schmp. JANTSCH (307). — Die Schmpp. der Gemenge von Ceritmischfluorid mit NaFl steigen mit fallendem NaFl-Gehalt; z. B. erstarrt 1 Mol. RFl_3 mit 3 NaFl bei 715°, mit 1NaFl bei 820°, mit ½NaFl bei 880° bis 920°. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit J. SCHEIDEMANDEL (*Ann.* **355**, (1907) 125). — $CeCl_3$ schm. bei höherer Temp. als $LaCl_3$, $NdCl_3$, $PrCl_3$. MUTHMANN u. WEISS (20). Der Schmp. sinkt weiter (entgegengesetzt dem spez. Gew. [S. 615]) mit steigendem At.-Gew. über Sm und Gd bis Tb, steigt dann erheblich zu Dy, noch stärker zu Yb und weniger zu Lu. BOURION; MATIGNON. — Schmp. der Bromate $R(BrO_3)_3,9H_2O$: La 37.5°, Ce 49°, Pr 56.5°, Nd 66.7°, Sm 75°. CH. JAMES u. W. J. LANGELIER (*J. Am. Chem. Soc.* **31**,

(1909) 916). [Verhalten bei 100° s. unter L^2,a) S. 583]. — Die Pikrate der Ceritmetalle schm. bei 65°, außer La-Salz (70°). W. MARZAHN (*Dissert., Königsberg* **1910**, 40).

Flüchtigkeit. — Die der Oxyde nimmt ab in der Reihenfolge Er_2O_3, CeO_2, Nd_2O_3, La_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2, ThO_2. WM. ROY MOTT (*Am. Electrochem. Soc.*; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 699). [Diese Angabe ist in dem Vortrage von ROY MOTT (*a. a. O.*, 365) nicht zu finden. PETERS.] — Nach der Entfernung des Kraters von der geschm. M. bei el. Flammenbogen sieden die Fluoride etwa ebenso leicht wie $CaFl_2$ (geschätzt 1800°), höher als die von Ba, Na, Al, Zr. Bei einigen Gemischen scheint der Sdp. etwas höher als der des Ag (1955°), bestimmt niedriger als der des Cu zu liegen. WM. ROY MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 374). — Die wasserfreien Chloride können zwischen Rot- und Weißglut geschm. und dest. werden. Die der Ceritmetalle scheinen schwerer flüchtig zu sein als die der Gadolinitmetalle, unter jenen $DiCl_3$ oder $NdCl_3$, unter diesen YCl_3 am meisten. O. PETTERSSON (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**, II, Nr. 1, (1895) 5). [S. a. S. 477.]

d) Optisches und Strahlungen.

d¹) Verschiedenes.

Nach der *Farbe* der Salze [auf S. 334 Versehen] hat man die der „seltenen Erden" in farblose und bunte geteilt. Farblos sind die Salze des La, Ce^{III}, Sc, Y, Gd, Tb^{III}, Yb, Lu; gefärbt die des Ce^{IV}, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tu. Von den „bunten Erden" sind die Oxyde CeO_2 und Dy_2O_3 farblos, Pr_2O_3 gelb, Nd_2O_3 (geglüht) hellblau. Sehr geringe Mengen Pr_4O_7 bewirken im Gemisch der Ceritoxyde eine zimt- bis dunkelbraune, TbO_2 in dem schwach gelben Gemenge der Ytteritoxyde eine stark gelbe bis dunkel zimtbraune Färbung. — Die Oxyde färben Gläser und Porzellan. Für letzteres im Scharffeuer sind auch Silikate, besonders aber Phosphate geeignet. [Näheres im Abschnitt N, c^4).] — Bringt man die Oxyde in eine Höhlung der untern positiven Kohle, so wird die Hülle des el. Flammenbogens, dessen Kern blau ist, bei La gelbgrün, Ce matt gelb, Nd innen grün, außen rötlich, Sc wahrscheinlich rot, Y kräftig rot. MOTT (371).

Die *Lichtstärke* des Bogens zwischen C-Elektroden kann durch Ce-Verbb. auf mehr als 300% erhöht werden. W. A. DARRAH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.*; *El. World* **66**, (1915) 1099). Die des Magnetitbogens steigt von 300 H.-K. durch 10% Y_2O_3 auf 700, durch 100% auf 800, durch 10% CeO_2 auf 480, durch 90% auf nur 450, durch 100% auf 500. Das Gemenge von Y_2O_3 und Er_2O_3 ist bei 10% am wirksamsten (690 H.-K.); 80% haben fast keine erhöhende Wrkg., über 80% erniedrigen die Lichtstärke (bei 100% 160 H.-K.). B. MONASCH (*J. Gasbel.* **53**, (1910) 1122). Außer hoher Kerzenstärke erhält man eine dem Sonnenlicht ähnliche Farbe durch Zusatz von Ceritwolframaten oder -molybdaten (zweckmäßig mit Fluoriden und Eisenwolframat) zur Bogenlichtkohle. GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 216800, 6. 10. 1908). — Über Verhalten in Glühkörpern s. S. 97 und im Abschnitt N, c^4).

Brechung. — Von den Verbb. der Ceritmetalle haben die Salicylate parallel zur Längsstreckung der Prismen orientierte Auslöschung, hohes Brechungsvermögen und starke Doppelbrechung bei La, Nd und besonders

Sm, sonst beide schwach. Die Hippurate (Nädelchen) und Pikrate löschen orientiert aus. Die ersteren sind schwach doppelbrechend. W. MARZAHN (*Dissert., Königsberg* **1910**, 17, 57, 41). — Über Brechung von Sulfaten, Äthylsulfaten und Molybdaten s. unter a) und b) [S. 611, 613, 614]. — Der *magn. Dichroismus* von Aufschwemmungen in org. Mitteln hat ein Vorzeichen, das dem der Differenz aus dem Brechungsindex der festen Verb. und dem der Fl. entspricht. Er ist bei La- und Dy-Verbb. sehr stark, für Sm-Verbb. schwach, für Gd-Verbb. unmerklich. G. MESLIN (*Compt. rend.* **148**, (1909) 1598). Die Dispersion der *magn. Drehung* ist anormal in $ErCl_3$-Lsg., G. J. ELIAS (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 931) [vgl. a. *Phil. Mag.* [6] **15**, (1908) 538]; in dünnen Schichten von amorphem $Nd(NO_3)_3$. R. W. WOOD (*Phil. Mag.* [6] **15**, (1908) 270). Die Erscheinungen [vgl. a. S. 622] lassen sich bei Annahme freier positiver und negativer Elektronen durch die auf den Hall-Effekt gegründete Theorie erklären. J. BECQUEREL (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 153).

Er und $ErCl_3$, „Samarskiterden" und Monazit sind *radioaktiv*, die Salze des La, Nd, Pr, Y, sowie „Samarskitoxyde" nicht. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* **42**, (1909) 147). — Im Gegensatz zum Zerfall der radioaktiven Elemente besitzen die der seltenen Erden einen Spannungsaufbau. Die Stabilität der At. hängt ab von der Ordnungszahl und von den gleichzeitig anwesenden anderen Elementen. K. FEHRLE (*Z. Phys.* **16**, (1923) 397).

d²) Spektra im allgemeinen sowie des Funkens und Bogens.

Über die Spektren s. a. S. 400 ff. — Zusammenstellung der älteren Literatur bei C. R. BÖHM (*Die Darst. der selt. Erden, Leipzig* 1905, **2**, 294 ff.). Literatur über Funken- und Bogenspektra bei KAYSER (*Handb. Spektrosk.* **6**, (1912) 145). — *Reflexionsspektrum* von $Di_3(PO_4)_2$, WAEGNER (*Ber.* **36**, (1903) 3055), von $Pr_3(PO_4)_2$. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 172). [S. besonders beim Er.] — Charakteristische *Flammenspektra* (La, Ce, Pr, Nd, Er) werden nicht erhalten, wenn man die Lsgg. in die Bunsenflamme einsprüht oder mit den Lsgg. getränkte Papierstäbe an einem Glasrohr in die Gebläseflamme schiebt. M. AUERBACH (*Spektrosk. Unterss., Dissert., Berlin* [Techn. Hochsch.] **1907**, 10, 31). Man läßt den Transformatorfunken in Lsgg. schlagen oder bringt einen dicken Brei aus den festen Salzen und sirupartiger H_3PO_4 auf die Pt-Elektroden eines Extrastromapp. oder stopft die scharf getrockneten Salze in die Längsbohrungen von Homogenkohlen. G. MEYER (Verss. von GREULICH) (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 583). — Spektralanal. Unterss. über die Ceriterden: E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 580). Spektren von Bröggerit, Samarskit, Monazit, Yttrogummit, Thorit, Gadolinit, Orangit, Euxenit: J. N. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* **60**, (1896) 133). — Die Unterschiede in den Wellenzahlen von Linienpaaren steigen vom Sc mit steigendem At.-Gew., z. B. zu La. E. PAULSON (*Physikal. Z.* **15**, (1914) 892; *Ann. Phys.* [4] **45**, (1914) 1203). — *Funkenspektra* (quantitativ) der HCl-Lsgg. des CeO_2, La_2O_3 und Y_2O_3 mit Cu-Elektroden: J. H. POLLOK u. A. G. G. LEONARD (*Sci. Proc. Dublin* **11**, (1908) 257). — Der *Bogen* zur Erzeugung des Spektrums geht zwischen Stäben, die aus Y_2O_3 und Ag gepreßt sind, über. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **95**, (1919) 438). Man bringt die Nitrate in eine Bohrung der Kohle- oder der Cu-Elektrode. PH. KLEIN (*Z. wiss. Phot.* **18**, (1918) 45).

Das *Bogenspektrum* der Chloride ist kräftiger unter geringerem Hervortreten der Kohlenbanden als das der Oxyde und Sulfate. J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [IIᵃ] **127**, (1918) 1100). Stärkste Linien nach den Messungen von C. C. KIESS (*Sci. Pap. Bur. Stand.* **17**, (1921) 321; **18**, (1923) 203, 697) [wo nichts anders angegeben] und J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [IIᵃ] **123**, (1914) 2304; **124**, (1915) 110, 712; **125**, (1916) 490; **126**, (1917) 484) [mit E I, E II, E III, E IV bezeichnet] [λ nach internationalem Maß; Zahlen = Stärke (i), d = doppelt, l = nach Rot abschattiert, r = Bandenkante, R = umgekehrt] [Zusammenstellung von PETERS]:

λ	3289	3694	3819	3930	3944	4435	4522
Element	Ad	Ad	Eu	Eu	Er	Eu	Eu
i (Autor)	100 (E II)	100 (E II)	35 (E IV)	35 (E IV)	8 (E III)	20 (E IV)	40 (E IV)

λ	4594	4627	4662	5493	5498	5512	5516	5550	5618	5621
Element	Eu	Eu	Eu	Sm	Sm	Ce	Sm	Sm	Gd	Nd
i (Autor)	40 (E IV)	45 (E IV)	40 (E IV)	6	6	6	6	6 R	6	6

λ	5629	5630	5632	5643	5644	5655	5663	5670	5676	5688	5690	5708
Element	Gd	Y	Gd	Gd	Sm	Ce	Y	Ce	Nd	Nd	Gd	Nd
i (Autor)	6	6 R	7	7	6	6	7 R	6	6	6	7	8

λ	5734	5754	5791	5804	5813	5904	5972	6004	6132	6148	6165	6222
Element	Gd	Gd	Gd	Nd	Ce	Gd	Y	Y	Y	Y	Y	Cp
i (Autor)	6	6	7	6	6	6	7 n	6 n	7 n	6 n	6 n	30 (E II)

λ	6435	6463	6527	6569	6579	6634	6657	6668	6674
Element	Y	Cp	La	Sm	Dy	Gd	Pr	Dy	Pr
i (Autor)	6	50 (E II)	8 (E I)	6	6	6 1	6 (E II)	6	10 d od. R (E II)

λ	6732	6747	6753	6774	6798	6827	6828	6861	6916	7021	7039
Element	Sm	Pr	Gd	La	Pr	Pr	Gd	Sm	Gd	Pr	Sm
i (Autor)	6	6 (E II)	6	8 (E I)	8 (E II)	6 d (E II)	6	6	6	6 (E II)	6

λ	7403	7434	7563	7662	7733	7749	7846	7910
Element	La	La	Gd	Dy	Gd	Gd	Gd	La
i (Autor)	7 n	7 n	6	6	6	6	6	6 n

Die Sichtbarkeit der *U-Linien* wird durch La, Ce, Di, Th sehr wenig beeinflußt. G. Meyer mit Greulich (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 583).

d³) Absorptionsspektra.

Die Lsgg. der gefärbten Salze (von den farblosen die des Gd) zeigen selektive Absorption des Lichts und deshalb Absorptionsbänder im Spektrum, deren hauptsächlichste zur Erkennung der einzelnen Elemente dienen können. Die stärksten sind in wss. Lsgg. zwischen λ = 800.0 und 400.0 nach H. Kayser (*Handb. Spektroskopie* **3**, (1905) [auch bei O. Holmberg (*Om framställning af ren Neodymoxid, Akad. Afh. Uppsala* **1906**, 91; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 119)] folgende:

λ	765.5	738.0	731.0	729.0	690.0	684.0	679.5	672.0	667.0	654.0	649.0	640.4
El.	Dy	Nd	Pr	Nd	Nd	Tu	Nd	Nd	Er	Er	Er	Ho
λ	636.0	629.0	625.0	622.0	596.7	591.0	590.0	583.0	580.5	578.5	575.5	573.5
El.	Nd	Nd	Nd	Nd	Pr	Pr	Eu	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
λ	571.7	570.0	559.0	549.0	541.0	536.3	535.0	531.5	528.0	525.0	523.0	522.0
El.	Nd	Eu	Sm	Er	Er	Ho	Eu	Nd	Sm	Nd, Eu	Er	Nd
λ	520.7	519.0	514.6	511.5	509.0	500.5	492.0	489.0	487.0	485.5	482.0	480.0
El.	Nd	Er	Nd	Nd	Nd	Sm	Er	Sm	Er	Ho	Nd, Pr	Sm
λ	476.0	475.0	474.0	469.0	468.0	465.0	464.0	463.3	461.0	453.0	451.5	450.0
El.	Nd	Dy	Er, Ho	Nd, Pr	Er	Tu, Eu	Dp	Sm	Nd	Sm	Dy	Er
λ	444.0	443.0	442.0	434.0	428.0	427.0	422.0	418.0	417.5	417.0	416.0	414.0
El.	Nd, Pr	Sm	Pr, Er	Nd	Dy	Nd	Er	Er	Nd	Sm	Er, Dp	Ho
λ	408.0	407.0	404.0	403.0	401.0							
El.	Sm	Er	Er	Sm	Sm							

Zum Identifizieren geeignet sind die Absorptionsmaxima bei den Banden: Pr 481.3, Nd 521.6 und 578.5, Sm 479.5 und 464, Ho 538.5 und 534.9, Er 523.1. G. Schumacher (*Dissert., Berlin* **1921**, 13). Andere liegen für Eu bei 579, 526, 400—393, 376—374, 364—361, Prandtl; Gd bei 311, 306, 305.5, 305; Dy (diffus) bei 753, 475, 451, 427. Urbain. [Weiteres bei den einzelnen Elementen. S. a. J. M. Eder (*Ann. Phys.* [4] **71**, (1923) 12); H. C. Jones u. W. W. Strong (*The Absorpt. Spectra of Solut. of comparatively rare Salts, Washington* **1911**).] Die Angaben über die Absorptionsspektren von F. M. Exner (*Ber. Wien. Akad.* **108**, (1899)) sind falsch, weil seine Präparate teils sehr unrein, teils nicht

die angegebenen waren. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 1487). Die Salze des Neo-Er und die der Nd sind rosa. Beide haben im sichtbaren Teil des Spektrums eine große Zahl von Banden und absorbieren blaue und violette Strahlen wenig. Die Salze des Pr und wahrscheinlich des Dy sind grün und haben Absorptionsbanden in den am stärksten brechbaren Teilen des Spektrums. Nimmt man vom Spektrum des Di bzw. des alten Er die dem Pr und Nd bzw. dem Neo-Er und Dy zukommenden Banden fort, so bleibt in beiden Fällen eine gewisse Zahl von Banden, die keinem sicher bekannten Element (im zweiten Falle dem Ho) zugeschrieben werden können. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 267). Die konz. Nitratlsg. eines Gemisches von Pr und Nd löscht im Gelb vollständig, die des Sm stark, namentlich im Violett, auch im Ultraviolett aus. H. ERDMANN u. O. HAUSER (*Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) 417).

Entsprechend der Theorie gehen die Absorptionsspektra, die für Salze mit verschiedenen Säuren in konz. Lsg. verschieden sind, beim Verd. in das gleiche Ionenspektrum über. Einflüsse, die die Dissoziation zurückdrängen, ändern die Spektra in derselben Richtung. Die der Lsgg. komplexer Verbb. weichen von denen der einfachen ab. A. LANGLET (*Ark. Kem.* **2**, (1905/7) Nr. 33; *Z. physik. Chem.* **56**, (1906) 624).

Für die Wellenlängen gewisser Linien im Absorptionsspektrum gilt $\lambda = a^n k$ und $\log \lambda = \log k + n \log a = k + n \Delta$, worin a, k und Δ Konstanten, n eine ganze Zahl. Bei den Nitraten ist für die eine Strahlengruppe $\Delta = 0.002557$, für die andere 0.003944. A. E. NORDENSKIÖLD (*Compt. rend.* **105**, (1887) 988). — Da La_2O_3 farblos ist, Pr_2O_3 und Nd_2O_3 gefärbt sind, obwohl ihre Bildungswärmen [s. S. 616] keine wesentlichen Unterschiede zeigen, kann die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet nicht durch die bei der Herst. der chem. Bindungen tätigen gesättigten Valenzelektronen, sondern muß durch gelockerte (ungesättigte) Valenzelektronen bewirkt werden. [S. a. bei den Er-Verbb.] K. A. HOFMANN u. H. KIRMREUTHER (*Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 316).

Schärfe und Lage der Absorptionsbanden werden weniger oder mehr häufig und stark *beeinflußt* durch die Natur des Anions, farblose Beimengungen, das magn. Feld, die Temp., Konz. und Schichtdicke der Lsgg. sowie die Art des Lösungsmittels. [Vgl. außer der folgenden Literatur LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1167); LIVEING (*Trans. Cambr. Phil. Soc.* **18**, (1900) 298); H. C. JONES (*Z. physik. Chem.* **74**, (1910) 325; **80**, (1912) 361; *Phil. Mag.* [6] **23**, (1912) 730) und bei den einzelnen Elementen in VI, 2.] Die relative Größe der Absorptionsmaxima ändert sich mit Konz. und Säuregehalt der Lsg. G. J. ELIAS (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, (1909) 207).

Die Natur des *Anions* beeinflußt das Absorptionsspektrum viel weniger als die des Lösungsmittels. H. C. JONES u. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* **45**, (1911) 1 [II]). HNO_3, außer stark verd., verwischt die Absorptionsbänder des La (NH_4-Doppelnitrat, das dasselbe Spektrum wie das Nitrat hat) im Blau. C. AUER VON WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, (1885) 321; *Monatsh.* **6**, (1885) 477). Sie verwäscht und verschiebt die Banden etwas bei $Nd(NO_3)_3$, das in neutraler Lsg. dasselbe Spektrum wie $NdCl_3$ hat. W. MUTHMANN u. L. WEISS mit H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 170). Über den Einfluß freier HNO_3 auf die Absorptionsspektra des Di und Er s. a. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **88**, (1879) 1167). Mit wachsendem Mol.-Gew. der Di-Salze verschieben sich die Banden nach Rot. R. BUNSEN (*Ann.* **128**, (1866) 100). Das gilt nicht allgemein. Doch ist die Farbe von Nd-Lsgg. abhängig von der Art des Anions (beim Nitrat z. B. himbeerrot, beim K-Doppelcarbonat ziemlich kräftig blau), und je nach seiner Natur (Nitrat, Carbonat, Acetat, Laktat)

können Verschiebungen der Absorptionsbande bis zu 7.5 λ eintreten. Beim Verd. verschwindet in Nitratslsg. die Bande 596.5, in Carbonatlsg. 444 zuerst. W. MUTHMANN u. L. STÜTZEL (*Ber.* **32**, (1899) 2653). In $Nd(BrO_3)_3$-Lsg. sind die Banden ein wenig mehr nach Rot hin als in $Nd(NO_3)_3$-Lsg. verschoben. Die Verschiebung wächst mit der Wellenlänge. G. SCHUHMACHER (*Dissert.*, *Berlin* **1921**, 73). Zusatz von viel H_3PO_4 zu $DiCl_3$-Lsg. verschiebt die Lage der Absorptionsmaxima und löst die Banden im Gelb (D.) in schmale Streifen auf. A. WAEGNER (*Ber.* **36**, (1903) 3055). Durch Zusatz von H_3PO_4 zu $NdCl_3$ treten einige neue Banden auf; andere werden stärker. Nd_2O_3 in K_2CO_3 zeigt einige andere Banden. Verschiedenheiten weisen auch die Spektra von $R(NO_3)_3$ in HNO_3, RCl_3 allein und mit H_3PO_4,R_2O_3 in K_2CO_3 bei Pr und Sm auf. MUTHMANN u. WEISS mit HERAMHOF (169, 171, 173). [S. a. SCHÄFERS (*Über den Einfluß des säurebild. Bestandteils auf die Absorptionsspektra des Nd, Dissert., Bonn* **1907**).] In stark konz. Alkalicarbonatlsg. ist die Lage der Absorptionsstreifen gegen die in verd. $Pr(NO_3)_3$-Lsg. stark verschoben. AUFRECHT (81).

Farblose Beimengungen zu gefärbten Salzen können deren Absorptionsspektrum ändern; so Ce, BÜHRIG (*J. prakt. Chem.* [2] **12**, (1875) 209), und andere Stoffe, BAILEY (*Ber.* **21**, (1888) 1520), das des Di; La das des Pr, A. BETTENDORFF (*Ann.* **256**, (1890) 159), P. SCHOTTLÄNDER (*Ber.* **25**, (1892) 595); Yb, AUER VON WELSBACH (*Monatsh.* **29**, (1908) 181), und Y, LANGLET, das des Er. Die Banden des $NdCl_3$ werden durch $CaCl_2$ verschoben. H. C. JONES u. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* **43**, (1910) 97 [I]).

Das *magn. Feld* und in anderer Weise *Temp.-Änderung* verschieben die Absorptionsbanden bei Kristallen von Xenotim und Tysonit. Der Sinn der magn. Verschiebung entspricht teils negativen, teils positiven Elektronen. Erwärmung macht die Banden undeutlicher, starke Abkühlung mit fl. Luft bedeutend schärfer unter Annäherung an wirkliche Absorptionsstrahlen und häufiger Auflösung in mehrere Bestandteile. Mit sinkender Temp. (bis -185^0) verschieben sich die Banden des Di im Tysonit, Parisit und Monazit gegen die kleinern Wellenlängen hin, durchschnittlich um 0.1 bis 0.2 μμ. Beim Xenotim (Er) ist die Änderung verschieden, auch dem Sinne nach, im allgemeinen sehr gering. J. BECQUEREL (*Compt. rend.* **144**, (1907) 132, 420, 682, 1032, 1336; **145**, (1907) 413; *Physikal. Z.* **8**, (1907) 929; *Z. Kryst.* **46**, (1909) 510). Bei tiefern Tempp. als -185^0 treten Unregelmäßigkeiten ein. Bis -259^0 durchläuft die Breite der Absorptionsstreifen mancher Verbb. ein Minimum. Auch die Stärke mancher Banden nimmt wieder ab, sodaß jeder Streifen bei einer bestimmten Temp. eine größte Intensität zu haben scheint. J. BECQUEREL u. H. KAMERLINGH ONNES (*Compt. rend.* **146**, (1908) 625). Manche Banden der Spektren der optisch einachsigen Kristalle von Bastnäsit, Tysonit, Parisit und Xenotim, die mit sinkender Temp. durch ein Absorptionsmaximum gehen und noch bei 14^0 K. sichtbar bleiben, verschwinden bei 4.2 K. (Sdp. des He), sodaß das Spektrum einfacher wird. Bei der Spaltung der Banden im magn. Feld treten Dissymmetrien der Komponenten, die entgegengesetzten kreisförmigen Schwingungen entsprechen, auf, die noch bei der Temp. der fl. Luft sichtbar sind. Beim Sdp. und Gefrierpunkt von fl. H ändern die meisten ihre Richtung, während andere an Größe abnehmen. Bis 14^0 K. scheint die allgemeine Richtung der Dissymmetrie in einer Verstärkung der kurzen Komponenten der Wellenlängen zu bestehen. Bis 4.2^0 verschärfen sich die Unterschiede in der Intensität

der Komponenten. J. BECQUEREL, H. KAMERLINGH ONNES u. W. J. DE HAAS (*Akad. Amst.* **34**, (1925) 1179; *C.-B.* **1926**, I, 1937). Erwärmen verbreitert die Absorptionsbanden des Pr und Nd, H. C. JONES u. J. S. GUY (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 649); verschiebt die von $NdCl_3$- und $ErCl_3$-Lsgg. nicht, wohl aber des $NdCl_3$ bei Ggw. von $CaCl_2$, und schwächt die Nd-Banden. JONES u. STRONG (I). Erhöhung der Temp. auf 90° in wss. $Nd(NO_3)_3$, $NdCl_3$ und $NdBr_3$ vermehrt die Absorption der kurzen Wellenlängen sehr stark, während die Verschiebung nach Rot sehr klein ist. Sie wirkt sehr wenig auf die Lsgg. von $Nd(NO_3)_3$ in HNO_3, von $NdCl_3$ in konz. HCl, in methylalkoh. HCl und in Aceton. H. C. JONES u. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* **47**, (1912) 133, 144, [III]). In diesen Lsgg. und denen des Acetats verbreitern sich nur wenige Banden mit steigender Temp.; andere werden diffus; beides besonders beim Acetat und bei hoher Konz. Nur bei letzterer ist in den Pr-Lsgg. die Verbreiterung nennenswert. H. C. JONES u. J. S. GUY (*Am. Chem. J.* **49**, (1913) 40). Die breiten Banden alkoh. Nitrat-Lsgg. von Di, Nd, Er und Sm bei gewöhnlicher Temp. werden bei —188° in zahlreiche, teilweise sehr deutliche und starke Bestandteile zerlegt. J. BEQUEREL (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1151). Größenordnung der Absorptionsbanden und Abhängigkeit von der Temp.; Formeln: K. F. HERZFELD (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 544).

Die magn. Rotationspolarisation [vgl. S. 618] ist in der Nähe der Absorptionsbanden stets anormal. Ihre Maxima und Minima ändern die relative Größe nach Salz- und Säurekonz. der Lsg., ihre Lage nicht. Die Drehung, die der Feldstärke selten proportional ist, und ihre Anomalien nehmen mit sinkender Temp. zu, öfter etwa proportional der abs. G. J. ELIAS (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, (1909) 207). Die magn. Drehung der Polarisationsebene bei Parisit vervierfacht sich, wenn die Temp. von 80° K. auf 20° fällt. Dies wiederholt sich beim Sinken auf 4.2°. Eine Zunahme von derselben Größenordnung tritt bei Bastnäsit und Tysonit auf, deren Paramagnetismus gleichfalls durch Nd und Pr zustande kommt. Verwickelter werden die Erscheinungen bei Xenotim. BECQUEREL, KAMERLINGH ONNES u. DE HAAS. — Zwischen — 180° und + 300° nimmt in der paramagn. Folge der seltenen Erden [S. 628] der schwer zu entziffernde Zeemaneffekt stark ab mit einem Maximum bei Dy oder Ho. Abkühlung in fl. Luft ruft bei den Nd-Salzen eine Trennung der Banden hervor und macht sie klarer. Bei Er- und Yb-Salzen erscheinen vielfach neue Banden. H. DU BOIS (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 128).

Konzentration und *Schichtdicke* der Lsgg. [von denen die Absorption nach dem Beer'schen Gesetz abhängt: $J_2 = J_1 a^{cd}$, worin J_1 die Stärke des einfallenden, J_2 die des austretenden Lichts, a die Absorptionskonstante, c die Konz., d die Schichtdicke] werden im allgemeinen von mittlerer Stärke benutzt, wenn nicht die Schwäche der Absorption hoch konz. Lsgg. fordert. Bei diesen und starker Schichtdicke treten die Einzelheiten des Spektrums nicht so scharf hervor wie bei Verminderung der beiden Größen. — Verd. man die Lsg. von 30.5 g Didymnitrat in 10 ccm auf $^1/_{40}$ und vermehrt die Schichtdicke entsprechend, so wandern alle Absorptionsstreifen etwas; die violetten, blauen und grünen nach den längeren Wellenlinien hin. Das Spektrum der ganz konz. wss. Lsg. ähnelt im Gelb und Orange dem in org. Mitteln. H. SCHAEFFER (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 822). Bei Pr treten 2 Banden im Gelb und 3 im Blau und Indigo in Verd. $v = 2$ oder > 2 scharf hervor, während bei $v < 2$ die erstern zusammenfließen und die letztern sich so verbreitern, daß dieser

Teil der Spektrums fast völlig ausgelöscht ist. Bei wachsender Verd. wird eine „optische Konz." erreicht, von der an sich nicht mehr die Ausdehnung der Absorption, sondern nur noch ihre Stärke ändert; um so eher, je stärker die Säure des Salzes ist. A. AUFRECHT (*Die Lichtabs. von Pr-Salzlsgg., Dissert., Berlin* **1904**, 29, 81). Die Veränderung des Spektrums ist am größten, wenn man eine sehr konz. Di-Lsg. wenig verd.; verhältnismäßig gering bei weiterer Verd., obwohl die el. Leitfähigkeit noch stark beeinflußt wird. W. C. BALL (*Proc. Roy. Soc.* [A] **87**, (1912) 121). Die Stärke der Banden wächst bei $Nd(NO_3)_3$, $NdCl_3$, $NdBr_3$ mit der Verd., wenn das Prod. aus Konz. und Schichtdicke ungeändert gehalten wird. H. C. JONES u. J. S. GUY (*Am. Chem. J.* **49**, (1913) 1). [Vgl. LIPPICH (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **72**, (1876) 355; S. FORSLING (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **18**, Nr. 4, (1892); Nr. 10, (1893); **23**, Nr. 5, (1898); **24**, Nr. 7, (1899); **28**, Nr. 1, (1902)); LANGLET (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **26**, Nr. 2, (1900)); LIVEING (*Trans. Cambridge Phil. Soc.* **18**, 298; *Wied. Beibl.* **24**, (1900) 263, 784); PURVIS (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **12**, (1903) 206); H. ERDMANN u. O. HAUSER (*Naturw. Rdsch.* **21**, (1906) 417); W. RECH (*Dissert., Bonn* **1906**; *Z. wiss. Phot.* **3**, (1906) 411); HOLMBERG (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 83).] — Das Verhältnis der Schichtdicken, bei denen mit zunehmender Verd. eine bestimmte Bande in einem Gemisch einerseits und in der reinen Erdlsg. andererseits gerade verschwindet, ergibt eine quant. Best. L. F. YNTEMA (*J. Am. Chem. Soc.* **45**, (1923) 907).

Das *Lösungsmittel* spielt eine so wichtige Rolle, daß die Absorption verschiedener Salze in demselben Mittel sehr ähnlich ist. JONES u. STRONG (II). In Lösungsmitteln mit kleinem Brechungsindex werden (im Gegensatz zu der Regel von Kundt) die Absorptionsstreifen meist am weitesten verschoben, im Gelb und Grün meist mehr als im Blau und Violett. SCHAEFFER. Es bestehen bestimmte „Lösungungsmittelbanden". Die Verschiedenheit der Spektren in wss. und alkoh. Lsgg. (bei Nd, Gd, Sm) beruht nicht auf den verschiedenen Dielektrizitäts-Konstanten der Lösungsmittel, sondern auf „Solvation", d. h. Verbb. der Salze mit dem Lösungsmittel. H. C. JONES mit W. W. STRONG (*Publ. Carnegie Inst.* **1911**; *Z. physik. Chem.* **80**, (1912) 368). Die Spektra von $DyCl_3$ sind in Methyl- und Aethylalkohol, abgesehen von der bedeutend stärkern Absorption im Ultraviolett, nahezu dieselben wie in Wasser. JONES mit STRONG (371). Org. Lösungsmittel verschieben die Absorptionsstreifen bei Pr-Lsgg. stark. AUFRECHT (81). Das Absorptionsspektrum zeigt (z. B. bei $DiCl_3$) in alkoh. HCl-Lsg. die Banden nach Stärke und Lage verändert gegenüber dem der wss. Lsg., auch anscheinend neue Linien. R. J. MEYER u. M. KOSS (*Ber.* **35**, (1902) 2623). Lösen in alkoh. HCl verschiebt die Banden von $Nd(NO_3)_3$ stärker nach Rot hin als Austausch des $[NO_3]'$ gegen $[BrO_3]'$. SCHUMACHER. — Die Spektra von $Nd(NO_3)$ in verschiedenen Alkoholen sind verschieden. J. BECQUEREL (*Compt. rend.* **145**, (1908) 1151); JONES u. STRONG (III, 132).

In *fester Lsg.* der Oxyde in Gläsern hat das Absorptionsspektrum der Ceritmetalle und des Sm zwei Gruppen von Banden. Die der einen Gruppe haben annähernd denselben Charakter und Ort wie die der wss. Lsgg.; die der andern zeigen starke Auflösung oder Verschiebung einzelner Komponenten; am deutlichsten bei gewissen Gruppen des Nd-Spektrums. Die Banden sind am schärfsten in reinen Pb-K-Gläsern, wenig scharf bei Ggw. von B_2O_3 sowie größern Mengen Na und Ca. F. WEIDERT (*Z. wiss. Phot.* **21**, 254; *C.-B.* **1922**, IV, 666). Frühere Unterss. von WERTHER (*J. prakt. Chem.* **107**, (1869) 68); SORET (*Arch. phys. nat.* [3] **4**, (1880) 261); LOMMEL (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 288); DIMMER; MUTHMANN u. WEISS mit HERAMHOF (171).

Das Absorptionsspektrum der *festen Verbb.* des Nd [s. bei diesen in VI, 2] ist von dem der Lsgg. sehr verschieden. C. JOYE (*Arch. phys. nat.* [4] **36**, (1913) 134). Dasselbe gilt von dem des krist. und geschm. $Di(NO_3)_3$. BALL.

d[4]) Röntgenspektra; Lumineszenz (Phosphoreszenz).

Das *Röntgen-(X-)Strahlen-(Hochfrequenz-)Spektrum* ist ganz allgemein bestimmt durch die Ordnungszahl. Siehe z. B. H. G. J. MOSELEY (*Phil. Mag.* [6] **26**, (1913) 1024; **27**, (1914) 710); W. M. HICKS sowie J. R. RYDBERG (*Phil. Mag.* [6] **28**, 139, sowie **144**; *C.-B.* **1914**, II, 1086); G. URBAIN (*Compt. rend.* **174**, (1922) 1351). [Nähere Angaben unter den einzelnen Elementen in VI, **2**.] Seine Aufnahme [im Vakuumspektrographen mit Steinsalz-Reflektor bei einstündiger Exposition, FRIMAN, SIEGBAHN u. FRIMAN] ergibt zwischen Nd und Sm ein unbekanntes Element [Ordnungszahl 61]. MOSELEY; M. SIEGBAHN u. E. FRIMAN (*Physikal. Z.* **17**, (1916) 176). Zur Herst. des Spektrums [L-Serie] wird die fein gepulverte Verb. auf die gerauhte Antikathode der Röntgenröhre gerieben. E. FRIMAN (*Lunds Årsskr.* [2] **12**, (1916) Nr. 9; *Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 497). Man bringt mit gesättigter Salzlsg. getränktes Seidenpapier in den Gang der Strahlen der mit 12 bis 20 Kilovolt belasteten Röntgenröhre (Antikathode aus Cu oder W). COSTER, NISHINA u. WERNER. Wellenlängen für die Schwärzungsgrenzen der Röntgenspektrogramme: M. SIEGBAHN u. E. JONSSON (*Physikal. Z.* **20**, (1919) 251).

Im Gemisch reiner Erden ist die Stärke der Linien der *L-Reihe* proportional der Menge (von Sm bis La und Th bis U). V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Vidensk. Skr.* [1] **1924**, Nr. 5; *C.-B.* **1924**, II, 1327). Es ergeben sich Unregelmäßigkeiten der „Niveaukurven". N. BOHR u. D. COSTER (*Z. Phys.* **12**, 342; *C.-B.* **1923**, I, 1251); D. COSTER, Y. NISHINA u. L. WERNER (*Z. Phys.* **13**, (1923) 207; *C.-B.* **1924**, I, 534). L-Serie für Sm, Gd, Dy, Er, Yb: J. M. CORK (*Phys. Rev.* [2] **21**, 326; *C.-B.* **1923**, III, 1632); Ce, Nd, Sm, Eu, Gd: A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **176**, (1923) 1381); La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu-Gd, Gd (Abbildungen bezogen auf die Cu-Linie K_α): W. PRANDTL u. A. GRIMM (*Z. anorg. Chem.* **136**, (1924) 287). Die starke Einw. auf die Lage der Absorptionsbanden des L-Niveaus ist bedingt durch die auf 4_4-Bahnen kreisenden Elektronen. Bei La treten 5_3-Bahnen auf. Y. NISHINA (*Phil. Mag.* [6] **49**, (1925) 521). — Röntgenspektra der *M-Reihe* von Cp, Ad, Er, Ho, Dy, Tb, Gd: W. STENSTRÖM (*Ann. Phys.* [4] **57**, (1918) 347; *C.-B.* **1919**, I, 328).

K-Absorptionsgrenzen im Spektrum einer Coolidgeröhre in X-Einheiten: La 318.6, Ce 306.5, Pr 295.1, Nd 284.6, Sm 264.4, Eu 254.8, Gd 246.2, Tb 237.6, Dy 230.1, Ho 221.8, Er 215.8, Tu 208.5, Yb 201.6, Lu 195.6, Ct 190.1. J. CABRERA (*Compt. rend.* **176**, (1923) 740). K-Reihe für La, Ce, Y, Zr: I. MALMER (*Phil. Mag.* [6] **28**, (1914) 787); La, Ce, Zr, Th, Nb, sowie Tu, Yb, Lu: M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* **163**, (1916) 87; sowie **170**, (1920) 725); für La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er: J. M. CORK (*Phys. Rev.* [2] **25**, (1925) 197).

Kathodenstrahlen bewirken eine kräftige *Lumineszenz* [und ein Nachleuchten *(Phosphoreszenz)*] gewisser seltener Erden [Oxyde, Salze] und charakteristische Spektra [*Kathodolumineszenz-* oder *Phosphoreszenzspektra*] [s. a. S. 402 und Nachträge] des von diesen nun ausstrahlenden Lichtes, in denen jede Linie einem bestimmten Element oder vielmehr einer bestimmten Größe und Anordnung des Mol. (Metaelement) [gegen die Annahme eines solchen: URBAIN (291)] entspricht. W. CROOKES (*Phil. Trans.* **176**, (1886) 691; *J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 272). Die Phosphoreszenz der seltenen Erden wird zuweilen durch Mischen mit Ca-Verbb. verstärkt. W. CROOKES (*Chem. N.* **93**, (1906) 143). Die Oxyde geben ein anderes Lumineszenzspektrum wie die Sulfate. Letztere sind bei den Ytteritmetallen besonders zur Unters. geeignet. [Die übrigen Feststellungen sind durch die Unterss. von BAUR u. MARC berichtigt.] W. MUTHMANN u. E. BAUR (*Ber.* **33**, (1900) 1748). Einheitliche Stoffe (reine Y- und Gd-Metalle) leuchten nicht, wohl aber geglühte Gemische von Al_2O_3 [Verdünner] mit den Oxyden des

La, Ce, Di, Pr, Er, Tu, Yb, Gd, Y [Erreger]. Bei zu niedriger Glühtemp. werden die Banden des Spektrums diffus und sind weiter von Rot entfernt. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1107; **105**, (1887) 304, 347). — *Allgemein* [vgl. die ausführliche Bibliographie bei G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 271)]: Die Lichtemission wird hierbei durch chem. Vorgänge bewirkt, und sehr geringe Zusätze können einen an sich nicht leuchtenden Stoff zu hellem Leuchten bringen. E. WIEDEMANN (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895/96) 155). Sowohl reine Körper (z. B. gewisse Haloide) als auch die Lsgg. fester Salze können Lumineszenz zeigen. E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT (*Z. physik. Chem.* **18**, (1895) 529). Nach den Unterss. von URBAIN [vgl. a. BRÜNINGHAUS (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 519; **21**, 210)]: Reine Stoffe (außer Uranylsalzen und einigen org. Verbb.) kommen nicht oder sehr wenig zum Leuchten. Setzt man zu einem Verdünner wachsende Mengen eines Erregers, so wächst die Phosphoreszenz von fast Null schnell, nimmt dann langsam ab und wird zuletzt (für den reinen Erreger) wieder fast Null. Durch Änderung des Verhältnisses Erreger : Verdünner erreicht jede Bande ihren lebhaften Glanz für ein gut definiertes Gemenge, in dem die Konz. des Erregers immer klein ist. Die Erregung, die Temp., das Verhältnis des Gemenges und die Glühtemp., wenn sie nur über 1000° liegt, ändern sehr wenig die Lage der Banden, mehr ihre Stärke, aber im allgemeinen nicht derart, daß das Spektrum verschwindet. Enthält ein Verdünner mehrere Erreger, so schwächt im allgemeinen einer das Leuchten des andern, zuweilen bis zum Verschwinden; die Lage und Stärke der Banden werden wie vor beeinflußt. Ist ein Erreger in einem Gemisch zweier Verdünner, so hängt die Lumineszenz ab von dem Verhältnis der beiden letztern und der Wirksamkeit des Erregers in jedem von ihnen. Enthält das Gemenge einen gefärbten Körper, so wird, je dunkler er ist, die Phosphoreszenz um so schwächer. Ist der Körper ein Erreger, so entfällt die Lumineszenz leicht auf ihn allein. CH. DE ROHDEN (*Ann. Chim.* [9] **3**, (1915) 338).

Setzt man sehr geringe Mengen der Salze des La, Ce, Pr, Nd, Y, Er zu Verbb. der Alkali-, Erdalkali-, Erd- und anderen Metalle, so wird das blaue Licht der letzteren kräftiger und von längerer Dauer. Die Stärke vermindert sich von einem bestimmten Maximum des Zusatzes ab wieder. E. GOLDSTEIN (*Ber. Berl. Akad.* **1900**, 818). Die farblosen Oxyde und Salze des La, Gd und Y geben keine Lumineszenzspektren, wohl aber die bunten des Pr, Nd und Er, wenn man sie in Mengen von 0.1 bis 1 % zu den an sich spektrumfreien Oxyden und Salzen des Ca, Mg oder Y setzt. Bei 5 % lassen die Spektra stark nach; bei 10 % erlöschen sie meist. Die Farbe des Lichts ist abhängig von der Art des festen Lösungsmittels. Die Leuchtkraft wird durch größere Mengen Fe stark beeinträchtigt. Die bunten Erden beeinflussen sich, wenn sie in denselben Mittel fest gel. sind, gegenseitig. Sm hat anscheinend kein Lumineszenzspektrum im sichtbaren Teil, vielleicht im Ultraviolett. E. BAUR u. R. MARC (*Ber.* **34**, (1901) 2461). Die Hauptergebnisse (auch von LECOQ DE BOISBAUDRAN) sind zu bestätigen. Schon 0.0001 % Eu_2O_3 in Al_2O_3 ergibt merkliche Phosphoreszenz. Y-reiche Erden kommen zum Phosphoreszieren, nicht die zwischen Tb und Y stehenden. Von den bunten Oxyden phosphoreszieren die reinen des Eu, Dy, Ho, Er nicht oder kaum, sie und andere (Pr, Nd, Sm, Gd [?]), die ein Absorptionsspektrum im sichtbaren Teil liefern, außer Ho und Tu, aber kräftig im Gemenge mit CaO. G. URBAIN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 230; *Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 263, 289, 341). Tritt zu einer Erdmetallverb. eine andere, so wird das Spektrum weitgehend geändert. URBAIN (317). CaO, BeO, Al_2O_3 oder ihre Salze sind für die Phosphoreszenzerreger (aktive M.M.) R_2O_3 oder ihre Salze [die kräftig wirken, L. BRÜNINGHAUS (*Compt. rend.* **144**, (1907) 839)] feste Lösungsmittel oder Verdünner und als solche die Hauptträger der Phosphoreszenz. Diese ist an ein mindestens binäres System gebunden und ist im Falle CaO-R_2O_3 sehr ausgedehnt mit einem Optimum [s. a. allgemein G. URBAIN (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1472)] bei durchschnittlich 1 % R_2O_3. URBAIN (297). Wäscht man einen Pt-Tiegel, in dem ein Tb-reiches Erdgemisch geglüht worden ist, mit Säuren und schm. mehrmals $KHSO_4$ darin, so gibt er

an Al_2O_3, das nun darin geglüht wird, noch so viel Tb ab, daß das Al_2O_3 an der Stelle, an der es den Tiegel berührt, leuchtend wird. G. URBAIN (*Compt. rend.* **141**, (1905) 522).

Die Farbe der Phosphoreszenz ändert sich im allgemeinen mit der Konz. des Erregers. Je größer diese wird, um so mehr geht die Tönung nach Gelb und Rot, während wachsende Verd. den Ton immer weiter nach Blau und Violett verschiebt. [S. a. bei Eu.] URBAIN (312, 317). Die Oxyde aus den Oxalaten liefern ein wesentlich anderes Phosphoreszenzspektrum wie die aus den Sulfaten. URBAIN (344). Je näher Erreger und Verd.-Mittel einander stehen, um so weniger Erreger scheint im allgemeinen für die Erzielung des Optimums nötig zu sein. URBAIN (314). $CaSO_4$ liefert ein anderes Optimum und ein Spektrum mit diffusen, verschwommenen Banden, während diese bei Anw. von CaO schmal und zahlreich sind. URBAIN (301, 362). Im CaO nimmt die Wirksamkeit der Erreger ab nach Tb, Eu, Dy, Sm, Pr, Nd; im $CaSO_4$ nach Dy, Tb, Sm; im $CaFl_2$ nach Tb, Dy. DE ROHDEN (343). Ist CaO oder $CaSO_4$ Lösungsmittel, so leuchtet nur die Stelle, an der die Kathodenstrahlen auftreffen, bei $CaFl_2$ die ganze Masse. URBAIN (371). Auch farblose Erden (Y_2O_3, Gd_2O_3) können als Verd.-Mittel auftreten. URBAIN (291). — Die Emissionszonen der Phosphoreszenzspektren fallen mit den Transparenzzonen der Absorptionsspektren zusammen, so daß im allgemeinen Phosphoreszenz- und Absorptionsbanden abwechseln. L. BRÜNINGHAUS (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1124).

Das Phosphoreszenzspektrum des Gd ist wohl auf Verunreinigungen zurückzuführen, das des Tb durch Nichteinheitlichkeit bedingt. URBAIN (289, 316; 310, 319, 363). Das von $BaSO_4$ unter der Einw. von Kathodenstrahlen ausgehende blaue Licht wird durch die Sulfate von Ce und Y bläulich. W. ARNOLD (*Über Lumineszenz, Dissert., Erlangen* **1896**; *Wied. Ann.* **61**, (1897) 317). — Zur Identifizierung neuer Elemente reicht das Phosphoreszenzspektrum nicht hin. R. MARC (*Ber.* **39**, (1906) 1392). — Das Phosphoreszenzspektrum von Flußspat [von Chlorophan nach Einwirkung verschiedener Chemikalien, URBAIN (360)] ergibt die Ggw. von Gd, Tb, Dy und Sm in ihm. G. UBBAIN u. C. SCAL (*Compt. rend.* **144**, (1907) 30). Infolge der Ggw. seltener Erden senden fast alle Scheelite unter der Einw. von Kathodenstrahlen ein lebhaftes Licht (blau bis bläulichweiß) aus, dessen Spektrum sich ununterbrochen vom Rot bis zum Ultraviolett erstreckt und ausgesprochene Maxima und Minima aufweist, namentlich eine schmale Emissionsbande im Gelb, die oft von einer dunkeln Bande begrenzt ist. Ähnliche linienreichere Spektra ergibt künstliches $CaWO_4$, dem die Oxyde von Pr, Nd, Sm [s. a. BRÜNINGHAUS], Eu, Dy (glänzende gelbe Linie 575 $\mu\mu$) und Tb beigemischt sind. DE ROHDEN (344, 354).

Phosphore der Erdalkalioxyde und -sulfide, R. TOMASCHEK (*Ann. Phys.* [4] **75**, (1924) 109, 561), J. DE KOWALSKI u. C. GARNIER (*Compt. rend.* **144**, (1907) 836), des MgS, E. TIEDE u. A. SCHEEDE (*Ann. Phys.* [4] **67**, (1922) 573), lassen sich durch seltene Erdmetalle aktivieren. Bei den Erdalkaliphosphoren gibt Sm rotgelbes Nachleuchten, Pr tief rotes und grünes (Spektrum weniger scharf), Nd ziemlich helles grünes, Tb violettes. Kein Nachleuchten im sichtbaren Gebiet zeigen Sc, Y, La, Gd, Yb, Er. [Erklärung des Vorgangs im Original.] TOMASCHEK. SrS erhält die höchste Leuchtstärke schon durch $^1/_{25000}$ Sm. Zur Herst. der Erdalkalisulfidphosphore löst man $CaCO_3$ oder $SrCO_3$ (0.5 g) in HNO_3, setzt zwei Tropfen sehr verd. $R(NO_3)_3$-Lsg. (Pr, Nd, Sm, Er) (0.2 mg) zu, fällt mit $(NH_4)_2CO_3$, erhitzt mit S und einem Schmelzmittel (0.02 g K_2SO_4 oder Na_2SO_4) und kühlt die Schmelze plötzlich ab. Alkalisulfat kann durch NaFl, $MgCl_2$ usw. ersetzt werden. NaFl ist besonders beim SrS-Sm-Phosphor wirksam. Alle Schmelzmittel erhöhen zugleich die Phosphoreszenz. DE KOWALSKI u. GARNIER. Zur Herst. der MgS-Phosphore mengt man $MgSO_4$ mit 0.1 % Nitrat oder Oxyd und reduziert mit CS_2. Von den zart gelblichen Phosphoren leuchten die mit Ce, Di, Pr, Sm, Gd, Sc nach Erregung mit Hg-, Fe-Bogen- und Nernstlicht gut

(orangegelb und weißlichgrün), die mit Nd, Er, Yb, Y, La, Th, Zr nur während des Auftreffens von Kathodenstrahlen. Die Emissionsspektra (bei Sm, Gd, Di reproduzierbar) sind durch Linien und schmale Bande charakterisiert. Diese treten noch besser in den sonst gleichen Kathodenstrahlspektren auf. Die Erregungsstellen im fernen Ultraviolett (250 bis 260 μμ) sind verwaschen und sehen wie die der Erdalkaliphosphore aus. Wie auf diese wirkt Druckzerstörung. TIEDE u. SCHEEDE.

Fluoreszenz zeigen in dem durch eine Quarzlinse konz. Licht des Induktionsfunkens die Chloridlsgg. des La, Ce, Di, Tb, Y, Er, Yb und die Sulfatlsgg. des Ce und Didym. J. L. SORET (*Compt. rend.* 88, (1879) 1077). — Unter Einw. von *Röntgenstrahlen* phosphoreszieren und fluoreszieren natürliche Fluoride wohl wegen Ggw. seltener Erden (Y, Yb). C. F. KUNZ u. CH. BASKERVILLE (*Chem. N.* **89**, (1904) 2). — Ähnlich wie durch X-Strahlen werden die charakteristischen Strahlungen von Ce, Pr und Nd durch die primären γ-Strahlen von *RaE* erregt. J. A. GRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **87**, (1912) 489).

Ultraviolettes Licht bringt (Unterschied von Zr und Th) die Oxyde von Gd, La, Nd, Pr, Ce, Sm, Y, Er, Yb nicht zum Phosphoreszieren oder Fluoreszieren, ebensowenig Samarskit, Thorit, Sipylit, Columbit, Monazit, Xenotim, Euxenit, Äschynit, Polykras, Fergusonit. CH. BASKERVILLE (*Chem. N.* **88**, (1903) 263).

e) Magnetisches.

Paramagn. sind CeO_2, Di_2O_3, Y_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, während La_2O_3 diamagn. ist. K. ÅNGSTRÖM bei L. F. NILSON u. O. PETTERSSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. 6, 52; *Ber.* **13**, (1880) 1465). Diamagn. sind ferner Sc_2O_3, E. WEDEKIND (*Ber.* **54**, (1921) 253 [III]), sowie Cp_2O_3 und Hf_2O_3, ST. MEYER (*Physikal. Z.* **26**, (1925) 52 [III]). auch die Sulfate des Ce^{IV}, während Pr^{IV} dasselbe Moment wie Ce^{III} hat. B. CABRERA (*An. esp.* **23**, 451 [II]; *C.-B.* **1925**, II, 142). Der Übergang vom Dia- zum Paramagnetismus ist bedingt durch den Eintritt eines vierquantigen Elektrons in das Ion. G. v. HEVESY (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 225). Die magn. Eigenschaften sind ebenso stark oder stärker als die entsprechender Verbb. der Eisengruppe; in aufsteigender Folge: La, Ce, Pr, Nd, Yb, Sm, Gd, Er; derart, daß Er_2O_3 etwa viermal so stark wie Fe_2O_3 ist. St. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 247; *Ber. Wien. Akad.* [IIª] **108**, (1899) 861) [Zahlen bei den einzelnen Verbb.] Die Farbe steht (wie bei andern Verbb.) in Beziehung zur Magnetisierbarkeit, wenigstens insofern die „bunten" Erden Er_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 auch paramagn. sind. Die andern paramagn. Erden sind farblos, außer Sm_2O_3 (schwach gelblich) und Eu_2O_3 (schwach rosa). WEDEKIND (III, 258). — Die magn. Momente der Atome sind (im Gegensatz zu denen der Fe-Gruppe) nicht sehr empfindlich gegen die Art der chem. Bindung. B. CABRERA (*Compt. rend.* **180**, (1925) 668 [I]). Die Magnetisierungszahlen der Oxyde sind (bei Nd, Eu, Gd, Tb, Dy) auffallend hoch. Ihnen entsprechen die der wasserfreien Sulfate und Oxalate. E. WEDEKIND (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 795; *86. Vers. d. Naturf.; Chem. Ztg.* **44**, (1920) 767 [II]; III, 258). — Die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden ist etwa von der Größenordnung des Paramagnetismus der Cu^{II}-Salze. WEDEKIND (III, 253). Der Diamagnetismus von Sc_2O_3 und La_2O_3 sowie der Paramagnetismus von Y_2O_3 sind sehr schwach. WEDEKIND (III, 254). Pr ist weniger stark paramagn. als Nd, Eu sehr viel weniger als Gd. Von diesem fällt der Magnetisierungskoeffizient zum Tb und Dy; vom Ho, das stark magn. sein dürfte, zum Er, Tu, Yb und Lu. G. URBAIN u. G. JANTSCH (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1286). — Die Magnetisierungskoeffizienten haben je ein Maximum in der Cerit- und Ytteritgruppe. URBAIN u.

Jantsch. Die Kurve für die Magnetisierungszahlen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl steigt vom diamagn. La zum paramagn. Pr, fällt zum Sm, steigt bei Dy und Ho (bedeutend höher als vorher für Pr) und fällt zum diamagn. Cp. St. Meyer (III).

Der Atommagnetismus (auf 1 g-At. des Elements kommender Bruchteil des Molekularmagnetismus) [vgl. a. S. 556] ergibt, wenn man seine Logarithmen auf der senkrechten, die Ordnungszahlen auf der wagrechten Achse aufträgt, eine Kurve mit einem sehr flachen Maximum bei Y zwischen den diamagn. Elementen Sc und La, einem niedrigen beim Nd (oder bei Sm, je nach der Reinheit der untersuchten Verbb.) und nach steilem Anstieg von Eu über Gd und Tb ein sehr hohes bei Dy, von wo die Kurve ohne Knick über Ho, Er, Tu (sehr wahrscheinlich), Yb und Lu steil, nach dem Element 72[Hf] schwach abfällt. Wedekind (II; III, 255). Im einzelnen nach Verss. von P. Hausknecht bei Wedekind (III, 254):

$\chi a \times 10^{-6}$: aus den	Sc	Y	La	Ce^{III}	Ce^{IV}	Pr	Nd	Sm	Gd	Er
Oxyden	— 1.2	+ 8.7	— 18.3		+ 74.4	+ 4740	+ 5100	+ 8300	+ 9850	+ 40600
Sulfaten	— 62.5	— 57	— 84	+ 2200	+ 37.5	+ 5100	+ 5270			+ 36700
Oxalaten	— 65					+ 5000	+ 5380		+ 9430	+ 35800;

nach Wedekind (III, 255) aus den Zahlen von Urbain u. Jantsch sowie St. Meyer:

$\chi a \times 10^{-6}$ für	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
aus den Oxyden	5900	29200	43400	53700	50000	9150	1890

Der Wert für Gd ist jedenfalls richtiger als der obige. Wedekind (III, 255). Der Magnetisierungskoeffizient [wohl spez. Suszeptibilität, Wedekind (III, 255, Fußnote)] ist, bezogen auf $CoSO_4, 7H_2O = 39.7$, nach Urbain u. Jantsch:

für die Oxyde des	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
$\varkappa \times 10^6$	33.5	6.5	33.5	161	237	290

Dem daraus für Sm sich ergebenden $\chi a \times 10^{-6} = + 1130$ dürfte $+ 8300$ vorzuziehen sein. Wedekind (III, 256).

Die mol. Suszeptibilität (Magnetisierungszahl für 1 g-At./l) ist, bezogen auf Hg: $k \times 10^6 = - 0.0303$, nach St. Meyer (III, 53, 478):

Ordnungszahl	39	58	59	59	60	62	63	64	65
Element	Y	Ce^{IV}	Pr^{IV}	Pr^{III}	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
$k \times 10^6$	0.062	0.01	3.3	5.2	5.3	0.87	4.2	28.2	35

Ordnungszahl	66	67	68	69	70	71	72
Element	Dy	Ho	Er	Tu	Yb(Ad)	Cp	Hf^{IV}
$k \times 10^6$	48.8	47.5	38.2	24.5	9.3	— 0.037	— 0.023

Die Ergebnisse beziehen sich auf $R_2(SO_4)_3, 8H_2O$, außer für Tb und Tu (Oxyde); für Pr und Nd auch auf wasserfreie Sulfate, Oxalate und Oxyde. St. Meyer (III, 52). Das magn. Moment steigt demnach mit der Unsymmetrie des Aufbaus durch Eintritt vierquantiger Elektronen, nimmt dann vermutlich infolge Komplettierung einer Untergruppe ab, steigt nach Sm (womöglich erst Eu) an wegen Beginns des unsymmetrischen Aufbaus der zweiten Untergruppe, und wird Null, wenn (beim Cp) die vierquantige Elektronengruppe symmetrisch angeordnet ist. v. Hevesy. [Ältere abweichende Werte von St. Meyer (*Monatsh.* **29**, (1908) 1017; *Ber. Wien. Akad.* [IIa] **117**, (1908) 995) [s. a. ebenda **109**, (1900) 403; **110**, (1901) 541; **111**, (1902) 38] wurden mit unreinen Verbb. erhalten, worauf schon Wedekind (III, 253, Fußnote) aufmerksam machte.] [S. a. S. 556, 557 und in VI, **2.** bei den einzelnen Elementen.] — In Lsgg. (in denen die Best. genauer als bei festen Verbb. ist) steigt die mol. Suszeptibilität [i_m] und die auf W. bezogene [$-(i_m : i_w)$, worin $i_w = -0.75 \times 10^{-6}$)] mit wachsendem At.-Gew. vom Y allmählich zum Er und fällt dann jäh nach Yb ab. Im einzelnen ist bei 18°:

Verb.	YCl_3	$CeCl_3$	$CeBr_3$	$PrCl_3$	$NdCl_3$	$Nd(NO_3)_3$	$SmCl_3$	$GdCl_3$	$ErCl_3$	$YbCl_3$
$+ i_m$	0.00021 ?	0.00243	0.00240	0.00328	0.00525	0.00519	0.01164	0.02563	0.03668	0.00711
$-(i_m : i_w)$	280?	3250	3210	4370	7000	6920	15510	34170	48910	9480

Die Werte für Ce sind wegen Beimischung von etwas La etwas, die von Nd wegen 2 % Pr um etwa 2/3 % zu klein. Die geringe Suszeptibilität des Y dürfte durch Verunreinigungen bedingt sein. [Auch sonst sind wohl die Verbb. nicht rein.] H. DU BOIS u. O. LIEBKNECHT (*Verh. d. physik. Ges.* **1**, (1899) 236; s. a. 2, (1900) 19; *Ber.* **32**, (1899) 3344; **33**, (1900) 975; *Ann. Phys.* [4] **1**, (1900) 194). Außer Y enthielt wohl auch Yb Beimengungen. Die Werte stimmen sehr gut mit den an festen Verbb. erhaltenen überein. ST. MEYER (*Ber.* **33**, (1900) 320). [Ältere Bestt. von O. LIEBKNECHT u. A. P. WILLS (*Verh. d. physik. Ges.* **1**, (1899) 170).] Die Suszeptibilität der Salze in wss. Lsg. und in Kristallform ist gleich. H. DECKER (*Ann. Phys.* [4] **79**, (1926) 324).

Die magn. Suszeptibilität der Oxyde ist bei Dy, Er und Gd [s. diese] größer als bei Sm, Nd, La und Y. Sie folgt dem abgeänderten *Curie'schen Gesetz* $X(T + \Theta) = \text{Konst.}$, worin Θ für Dy_2O_3 15, Er_2O_3 13.5, Gd_2O_3 12 ist. $X(T + 15) \times 10^3$ ist für Dy_2O_3 bei 300° bis 20° im Mittel 72.1 und wächst von 71.9 bei 20° auf 72.5 bei —140°. Dieses Steigen zeigt bei 20° bis —140° auch $X(T + 13.5) \times 10^3$ für Er_2O_3 von 57.8 auf 59.0 und $X(T + 12) \times 10^3$ für Gd_2O_3 von 39.6 auf 40.5. Für Nd_2O_3 wächst $X(T + 44)$ von 20° bis —140° um etwa 4 %. Die magn. Suszeptibilität von Sm_2O_3 ändert sich bei 300° bis 20° mit der Temp. nicht, während sie zwischen 20° und —140° um etwa 10 % zunimmt; bei Dy_2O_3, Er_2O_3 und Gd_2O_3 sich mehr als verdoppelt. La_2O_3 hat negative, aber sehr kleine Werte. Bei Y_2O_3 scheint die Suszeptibilität, die kleiner als 1×10^{-6} ist, mit abnehmender Temp. etwas zu wachsen; doch ist der Vers.-Fehler ziemlich groß. Der Wert von Θ nimmt mit der Temp. ab. E. H. WILLIAMS (*Phys. Rev.* **12**, (1918) 158; **14**, (1919) Nr. 4; *Chem. N.* **119**, (1919) 288). Der Paramagnetismus nimmt mit wachsender Temp. ab. M. OWEN (*Akad. Amst.* **20**, (1912) 673; *Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 657).

Die aus den Magnetisierungskoeffizienten der Sulfate ber. Mengen der *Magnetonen* ($n = 7.58 \sqrt{k \times 10^6}$) sind, außer bei Sm, angenähert ganze Zahlen. CABRERA (I). Dies gilt für Nd, Sm, Gd, Tb, Dy. Die bei Eu auftretende Unregelmäßigkeit läßt sich möglicherweise durch Annahme eines Mol. Eu_2 erklären. P. WEISS (*Compt. rend.* **152**, (1911) 688). Die Unters. der Sulfatlsgg. (beim Ce mit 5, sonst mit 8 Mol. H_2O; Genauigkeit der Messungen 2 %) ergibt eine deutliche Abweichung von der Ganzzahligkeit nur bei Sm. Das einfache Curie'sche Gesetz scheint bei Dy und Gd (?) nicht gültig zu sein. Im einzelnen ($KMnO_4$ als Vergleichslsg.) ist die Curie-Konstanle [1. Zahlenreihe] und die Weiß'sche Magnetonenzahl [2. Zahlenreihe]:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
0	0.716	1.620	1.640	0.296 (?)	1.626	8.122	11.620	13.813	13.681	11.169	6.502	2.391	0
0	11.89	17.89	18.00	7.64	17.92	40.07	47,92	52.25	52.00	46.98	35.85	21.74	0

CABRERA (I; II). Die Magnetonenzahl ist für Eu 15.5, Yb 23. ST. MEYER (III, 478). [Im allgemeinen stimmen sonst die von ST. MEYER (III, 53) ber. Werte gut mit denen von CABRERA überein.] Die Zahl der Weiß'schen (Bohr'schen) Magnetonen ist für Ce^{III} 10.45 (2.10), Pr 16.95 (3.41), Nd 17.13 (3.45), Sm 8.08 (1.63), Eu 19.68 (3.96), Gd 39.08 (7.86), Tb 48.52 (9.76), Dy 53.95 (10.85), Ho 51.64 (10.39), Er 47.42 (9.54), Yb 22.36 (4.50), Cp 6.08 (1.22). DECKER. Die Anzahl der Magnetonen als Funktion der Ordnungszahlen ergibt zwei fast symmetrische Kurven, zwischen La = 0 und Eu = 0 einerseits, Sm = 0 und Lu = 0 andererseits, die sich also zwischen Sm und Eu schneiden. CABRERA (I; II). — Die magn. Eigenschaften sind im allgemeinen wohl nicht den Valenzelektronen der äußersten Elektronenbahnen des Bohr'schen

Modells zuzuschreiben, sondern in einer weiter innen gelegenen Schale zu suchen. St. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **124**, (1915) 187; *Mitt. Ra-Inst.* Nr. 77; *Elster-Geitel-Festschr.* **1915**, 146; *Naturw.* **8**, (1920) 284; III, 54); R. LADENBURG (*Z. Elektrochem.* **26**, (1920) 262; *Naturw.* **8**, (1920) 5; **12**, (1924) 248). [Vgl. a. CABRERA (I; II).] Die nach den Quantenzahlen der Elektronenbahnen ber. Magnetonenzahlen entsprechen, außer bei Eu und Sc, den gef. Magnetisierungszahlen. F. HUND (*Z. Phys.* **33**, (1925) 855).

f) Elektrisches und Elektrochemisches.

Über die Farbe des el. *Flammenbogens* s. S. 617. Dm. der Krater auf der negativen Kohle bei Verflüchtigung von 0.2 g R_2O_3 auf der positiven 4.3 bis 6.3 mm. MOTT (373).

Die *Leitfähigkeit* der Oxyde ist so, daß der el. Lichtbogen auf der Kohle, die sie trägt, einen Krater erzeugen kann. WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 380). Die der Schmelzen (etwas über 900°) der wasserfreien Ceritmischfluoride (aus Monazit, etwa zur Hälfte $CeFl_3$) ist schlecht; sehr gut, wenn sie (begierig) etwa 20 % R_2O_3 gel. haben. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **20**, (1911) 77). Der Unterschied in der Leitfähigkeit (spez., noch mehr äq.) der geschm. Chloride (bei 960° $\varkappa$ für Sc 0.52, Nd 1.1, Pr 1.25, La 1.3) ist ausgeprägter als der der Salzlsgg. Die spez. Leitfähigkeit wächst (bei Sc nahezu) linear mit der Temp. A. VOIGT u. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 287, 286).

In *Lösungen* hat die aeq. el. Leitfähigkeit bei den entsprechenden Salzen (Sulfaten, Chloriden, Acetaten) vom La, Ce, Pr, Nd und Sm sehr nahe beieinander liegende Werte [s. bei den einzelnen Elementen in VI, 2]. Diese sind bei den Sulfaten und Acetaten gleich (während die Veränderung der Lichtabsorption [s. bei den Pr-Verbb. in VI, 2] verschieden ist), wesentlich kleiner bei den Chloriden. Ein Einfluß hydrolytischer Vorgänge war nicht festzustellen. AUFRECHT (*Dissert.*, *Berlin* **1904**, 82). Die Äquivalentleitfähigkeit von RCl_3 ber. E. RIMBACH u. A. SCHUBERT (*Z. physik. Chem.* **67**, 183; *C.-B.* **1909**, II, 966) [Näheres bei den einzelnen Verbb.] nach der Kohlrausch'schen Extrapolarisationsformel $\Lambda = \Lambda_\infty - \alpha\sqrt[3]{1000\,\eta}$ und daraus die der Kationen (Beweglichkeit des Cl-Ions 75.6) bei 25° zu:

	Y	La	Nd	Pr	Sm	Ce	Yb
für die Chloride	135.2	142.9	146.7	147.0	147.3	147.7	156.0
für die Elemente	59.6	67.3	71.1	71.4	71.7	72.1	80.4

Der Unterschied der aeq. el. Leitfähigkeiten in $n/_{1024}$. und $n/_{32}$. Lsg. ist für die Sulfate des La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Gd und Er im Mittel 52.65, nähert sich also dem normalen Wert von Salzen mit 3-wertigem Kation und 2-wertigem Anion. Der abnorm niedrige Wert von 43.85 bei $Sc_2(SO_4)_3$ deutet auf innere Komplex-B. Eine Ausnahmestellung nimmt Sc auch bei den Chloriden ein, denn während die des La, Ce, Pr, Nd und Y den normalen Wert 26 für $\Lambda_{1024}-\Lambda_{32}$ haben, zeigt $ScCl_3$ 38.19, sodaß die Hydrolyse sich sehr deutlich bemerkbar macht. E. BODLAENDER (*Dissert.*, *Berlin* **1915**, 36, 31). — Die elektrol. Leitfähigkeit der wss. Lsgg. der Glykolate und Laktate ergibt geringe Dissoziation, sodaß sie als innere Komplexsalze [S. 585] aufzufassen sind. G. JANTSCH u. A. GRÜNKRAUT sowie JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 309; sowie **153**, (1926) 11).

Die *Überführung* des Sc, Y, La, Ce, Pr und Nd erfolgt in den Lsgg. der Nitrate und Chloride ausschließlich zur Kathode, in denen der Sulfate auch zur Anode als komplexes Ion $R(SO_4)_3$, und zwar um so mehr, je schwächer basisch das Oxyd ist: bei Sc 60 %, Y 33, Nd 32, La 30, Pr 17. Ce^{III} bildet mit 55 % nur eine scheinbare Ausnahme, weil es zu Ce^{IV} wird,

das anodisch wandert. BODLAENDER (39). Die Wanderungsgeschwindigkeit von La, Ce, Gd, Y in Bromidlsg. ist größer als die ein- oder zweiwertiger Ionen, die von Sm gleich der einwertiger. J. ROUX (*Compt. rend.* **146**, (1908) 174). In Agar-Agar ist der Unterschied bei Nd-Pr, Y-Er, Gd-Sm so groß, daß eine ziemlich weit gehende Trennung möglich ist. J. KENDALL u. R. L. CLARKE (*Proc. Acad. Wash.* **11**, (1925) 393).

Annähernde Bad-*Spannungen* [für die Schmelzen] bei $LaCl_3$ 2.40 Volt, $CeCl_3$ 2 46, $PrCl_3$ 2.26, $NdCl_3$ 2.25. W. MUTHMANN (*Ann.* **331**, (1904) 61). Zers.-Spannungen neutraler n. Lsgg. zwischen Pt-Elektroden für das Nitrat des La 2.05 Volt, $Ce^{\cdots}$ 2.18, Nd 2.03; zwischen Pt-Anode und bewegter Hg-Kathode $Ce^{\cdots}$ 1.10, Nd 1.24; für $CeCl_3$ zwischen Pt-Elektroden 2.36. L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1970 [I]; *Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 347). — Die Polarisation ist bei den Sulfaten von La und Ce die gleiche wie bei den Chloriden. B. A. GOSMAN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **44**, (1925) 600).

Die durch *Elektrolyse* neutraler Nitrat- oder Chlorid-Lsgg. an der Kathode fallenden Hydroxyde sind, zum Unterschiede von den durch Alkalihydroxyde abgeschiedenen, körnig und scheinbar (obgleich mkr. nicht nachweisbar) kristallinisch. DENNIS u. VAN DER MEULEN (I, 1965). [S. a. S. 408, 436, 470, 513.] Elektrolyse [der angesäuerten Sulfatlsgg.] mit Hg-Kathode liefert keine Amalgame. W. KETTEMBEIL (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 213); R. E. MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1131). Aus möglichst neutralen Chloridlsgg. des La, Ce, Pr, Nd, Y entstehen mit bewegter Ag-Anode im B.-Raum des Amalgams, TH. P. MC. CUTCHEON JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1449), bei 8 Volt Stromspannung beständige kolloide Lsgg. der Hydroxyde. TH. P. MC. CUTCHEON JR. u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1461).

M². *Chemisches Verhalten.*

Verschiedenes wurde schon in den Abschnitten L¹. und L². gebracht. Einiges folgt im Abschnitt N., a) [S. 640].

a) Allgemeines, Adsorption und Katalyse.

Das chem. Verhalten ändert sich, namentlich in der Y-Gruppe, parallel den Gitterdimensionen der kubischen Kristalle [S. 609] der Oxyde. V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH (*Skrifter Oslo* **1925**, Nr. 5; *C.-B.* **1925**, II, 449). — $Y(OH)_3$ ist ein hervorragendes Adsorptionsmittel für org. Farbstoffe (wie $Be(OH)_3$); $La(OH)_3$ nicht. J. KLEEBERG (*Koll. Z.* **38**, (1926) 226).

Die B. von H aus W.-Dampf und CO wird durch O-Verbb. der seltenen Erdmetalle, besonders des Ce, begünstigt, BAD. ANILIN- U. SODA-FABR. (*D. R.-P.* 284176, 2. 5. 1914), A. MITTASCH (*Am. P.* 1301156, 25. 6. 1914); die Wrkg. der Katalysatoren Fe, Ni, Co beim Hydrogenisieren oder Dehydrogenisieren von C-Verbb. (z. B. Überführung von CO in C_2H_6, Red. von Nitrobenzol) erhöht. BAD. ANILIN- U. SODA-FABR. (*D. R.-P.* 307580, 22. 6. 1913). Die Wirksamkeit der Oxyde wird durch Anreiben mit konz. $NaCO_2H$-Lsg. beträchtlich erhöht. SOC. BENZONAFTÈNE (*Franz. P.* 592195, 26. 3. 1924; *Chem. Ztg.* **50**, (1926) II, 145). — Bei der Synthese des NH_3 dient als Katalysator ein fein gemahlenes Gemisch von Ce oder Ce-Legierung mit Paraffinöl oder (und) Baumwollsamenöl, F. J. METZGER (*Am. P.* 1313315/6,

12. 6. 1918); unreines CeO_2, C. Ellis (*Am. P.* 1167280 (1912); *Chem. Ztg.* **41**, (1917) II, 192); die Carbide oder die aus ihnen durch N und H entstehenden Umwandlungs-Prodd. Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (*D. R.-P.* 259872, 20. 10. 1911). Die Oxd. des NH_3 durch Luft wird durch La_2O_3, CeO_2, Pr_2O_3, Nd_2O_3 beschleunigt, D. Meneghini (*Gazz. chim. ital.* **43**, (1913) I, 81), F. Bensa (*Am. P.* 1458969, 30. 8. 1920); durch CeO_2, Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (*D. R.-P.* 303241, 27. 1. 1915); durch seltene Erden im Gemenge mit Fe_2O_3 oder Bi_2O_3. Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (*D. R.-P.* 287009, 24. 5. 1914). [Über die Rolle des CeO_2 als Verstärker des Fe_2O_3 s. M. C. Boswell u. C. H. Bayley (*J. Phys. Chem.* **29**, 679; *C.-B.* **1925**, II, 1581).] — Bei der Darst. des SO_3 ist das Sulfat des bei der Darst. von $Th(NO_3)_4$ aus Monazit abfallenden Gemisches sehr geeigneter Kontaktstoff. Wirksam ist jedenfalls $Ce_2(SO_4)_3$. V. Hölbling u. H. Ditz (*D. R.-P.* 142144, 9. 4. 1902; *Zus.-P.* 149677, 27. 1. 1903). [S. a. weiter unten die Darst. von Phthalsäure.] — Mit den Chloriden wird aus HCl und Luft bei 350° bis 480° Cl in 75 bis 90% Ausbeute erhalten. H. Ditz u. B. M. Margosches (*D. R.-P.* 150226, 15. 6. 1902). Edelerd-Gel als Katalysator bei Gewinnung von reinem HCl aus dem beim Chlorieren org. Stoffe erhaltenen. Ver. Chem. Metall. Prod. (*Franz. P.* 30237, 9. 3. 1925) — Aus $HJO_3 + H_2O_2$ in Ggw. von H_2SO_4 machen wenige Tropfen $Ce(NO_3)_3$- oder $Ce_2(SO_4)_3$-Lsg. (wie auch Mn^{II}-Verbb.) J frei. Die Rk. wird in konz. w. Lsgg. sehr heftig. La, Nd, Pr, Sm, Y und Er geben die Rk. nicht. Dasselbe gilt von der Red. von Cu^{II}, Hg^{II}, Au^{III} zu Me^{I} in Ggw. von Alkali an der Luft. G. A. Barbieri (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 647, 397). $Ce(OH)_3$ und leicht in Ce_2O_3 überführbare Salze als Katalysatoren bei der Darst. von Kondensations- und Oxydationsprodd. aus C_2H_2. Chem. Fabr. Rhenania, B. C. Stuer u. W. Grob (*Franz. P.* 524958, 30. 6. 1920; *C.-B.* **1922**, II, 203). Die Aufnahme von O von Hydrochinonlsg. wird durch RCl_3 stark begünstigt, am wenigsten durch $LaCl_3$, am meisten durch $SmCl_3$. Bei Ggw. von $LaCl_3$ werden 22.60 % des vorhandenen O absorbiert, in Ggw. von $SmCl_3$ 75.75 %, von $PrCl_3$ 53.35, von $NdCl_3$ 54.23, von $CeCl_3$ 57.71. E. Fouard (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1163). Die Oxd. von Hydrochinon-Lsg. wird durch manche $R_2(CO_3)_3$- und $R(C_2H_3O_2)_3$-Lsgg. beschleunigt. A. Job (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1052; **136**, (1903) 47). [S. a. unter La und unter Ce.] — Ameisensäuredämpfe zerfallen in Ggw. seltener Erden bei einer Temp., bei der sich zunächst Formiate bilden können, in reichliche Mengen CH_2O und CH_3OH. K. A. Hofmann u. H. Schibsted (*Ber.* **51**, (1918) 1415). Co-Ce^{III}-Nitrat [s. dieses] als Katalysator zur Darst. von Formaldehyd. F. Müller (*D. R.-P.* 307380, 26. 3. 1916). Die Oxd. der Oxalsäure durch HNO_3 wird von den Sulfaten des La, Pr, Nd, Y nicht merklich beeinflußt, durch $Ce_2(SO_4)_3$ stark beschleunigt, weil sich die Ce^{IV}-Verb. bildet. Die katalytische Wrkg. des Ce nähert sich der des Mn^{II}, ist also stärker als die des Ni^{II}, Co^{II} und Fe^{II}. Auch die Oxd. von Oxalsäure durch $KMnO_4$ wird durch $Ce_2(SO_4)_3$ etwa ebenso stark wie durch $MnSO_4$ beschleunigt, während La, Pr und Nd ähnlich wie Co wirken. G. A. Barbieri u. A. Volpino (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 401). — Bei der Oxd. von Naphthalin zu Phthalsäure mit konz. H_2SO_4 ist die Wrkg. des bei der Darst. von $Th(NO_3)_4$ aus Monazit abfallenden Gemisches jedenfalls nur teilweise katalytisch. H. Ditz (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 581). — Ceritoxyd-Gemisch auf Asbest beschleunigt die Kjeldahlisation von Koks. B. M. Margosches u. A. Lang (*Chem. Ztg.* **39**, (1915) 673). — Halogen wird bei Substitution org. Verbb. von $CeCl_3$

und YCl_3 (wasserfrei oder wasserhaltig) nicht übertragen. C. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 391). [S. a. die Wrkg. der Metalle auf S. 557.]

b) Wasserstoff, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen.

Wasserstoff (trocken) red. unter 150 Atm. bei 2500° (wenn der W.-Dampf großenteils durch Na absorbiert wird) CeO_2 zu Ce_2O_3, während Y_2O_3 unverändert bleibt. E. NEWBERY u. J. N. PRING (*Proc. Roy. Soc.* [A] **92**, (1916) 276). H red. $SmCl_3$ etwas unter seinem Schmp. zu $SmCl_2$, $PrCl_3$ und $NdCl_3$ nicht, $LaCl_3$ jedenfalls nicht. C. MATIGNON u. E. CAZES (*Compt. rend.* **142**, (1906) 83; *Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 421, 425).

Alkalihydroxyde fällen aus 0.01 mol. Lsgg. stark basische Salze, vor denen zuweilen (La) kolloide Lsgg. entstehen. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **127**, (1925) 2142). [S. a. bei der Basizität, S. 590.]

Von *Peroxyden* erzeugen einige Tropfen H_2O_2 beim Kochen einer mit $NaC_2H_3O_2$ versetzten $R(NO_3)_3$-Lsg. einen Nd., der bei Ggw. von Ce bräunlich, sonst rein weiß ist. W. MUTHMANN u. H. ROELIG (*Ber.* **31**, (1898) 1720). [Weiteres S. 437 und in VI, **2**. beim Nachweis des Ce; bei letzterem auch die Wrkg. von PbO_2 und Pb_3O_4.]

Kaliumazid fällt aus Nitraten in verd. Lsgg. weiße, fein verteilte Ndd., die am Becherglase haften und die Neigung haben, durch das Filter zu gehen. L. M. DENNIS u. B. DALES (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 429). [S. a. CURTIUS u. DARAPSKY, S. 563.]

Ammoniak-Gas wirkt wie H auf die Chloride. MATIGNON u. CAZES. Die Acetylacetonate addieren Ammoniak und organisch substituierte Ammoniake (Anilin, Pyridin). W. BILTZ (*Ann.* **331**, (1904) 334); W. BILTZ u. J. A. CLINCH (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 222); E. MAYER (*Dissert.*, *Zürich* (Ulm) **1913**, 54); G. JANTSCH u. E. MAYER (*Ber.* **53**, (1920) 1579). Dabei bilden jene inneren Komplexsalze keine NH_4-Verbb., weil stets nur 1 Mol. NH_3 oder Amin addiert wird und 1 Mol. Yttriumacetylacetonat auch mit 1 Mol. Acetonitril sich vereinigt, sondern sättigen das C-At. der Carbonylgruppe ab. MAYER; JANTSCH u. MAYER. Die Dibenzoylmethan-Verbb., nicht die des Y, addieren NH_3 wie die Acetylacetonate. Die Prodd. sind sehr unbeständig. An Yttriumdibenzoylmethan läßt sich NH_3 nicht addieren. MAYER (57); JANTSCH u. MAYER (1584, 1587). — Aus wss. Salzlsgg. fällt NH_3 basische Salze oder Hydroxyde [*A. T.*]; aus Ytteritnitrat-Lsgg. erstere in der Hitze, letztere in der Kälte. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 259). Bei Ggw. eines Übsch. von Weinsäure fällt NH_3 Ceritlsgg. nicht, während aus den Ytteritlsgg. wl. Ammoniumdoppeltartrate abgeschieden werden. R. J. MEYER u. H. GOLDENBERG (*Nernst-Festschrift* **1912**, 306). [Über die Wrkg. anderer Zusätze s. S. 561.] — Aus Aceton-Lsgg. der Nitrate des La, Ce, Nd, Y fällt trockenes NH_3 weiße schwere Ndd. mit hauptsächlich Erdmetall und Aceton, weniger NO'_3 und NH_3 in wechselnden Mengen. Sie geben beim Trocknen häufig dunkle M. M. mit beträchtlich mehr N, als dem NO_3 und NH_3 entspricht; sind zuweilen halb explosiv. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1178). — Mit H_2O_2 versetzte wss. Nitrat- oder Sulfatlsgg. geben mit NH_3 Ndd. von „Peroxyden" verschiedener Zus. [Näheres S. 562 und in VI, **2**. bei den einzelnen Elementen.]

Aus *Ammoniumchlorid* machen die Oxyde oder Oxychloride (z. B. CeO_2 bei 100° bis 350°) NH_3 frei. Wird die Temp. gesteigert (z. B. auf 450°

bis 500°) und Dampf oder Luft eingeleitet, so wird HCl bzw. Cl ausgetrieben. N. L. G. Whitehouse (*D. R.-P.* 202350, 27. 7. 1907).

c) Schwefel-, Halogen- und Phosphorverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt nicht [*A. T.*]; auch nicht aus Acetonlsg. Barnebey (1177). *Ammoniumsulfid* schlägt Hydroxyde nieder [*A. T.*]; fällt Weinsäure enthaltende amkal. Cerit-Lsgg. nicht. A. Wöber (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **20**, (1917) 500).

Alkalisulfite [s. a. S. 564] fällen Ceritlsgg. quantitativ als normale Sulfite, während Zr und Th gallertartige basische Sulfite geben, ll. in übsch. Na_2SO_3. R. Chavastelon (*Compt. rend.* **130**, (1900) 781); H. Grossmann (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 235).

Schwefelsäure in Acetonlsg. fällt die in Aceton gel. Nitrate des La, Ce, Nd, Y vollständig. Barnebey (1177).

Natriumthiosulfat schlägt aus neutralen Lsgg. nur Ce^{IV} und Sc nieder, Cleve, R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 148; **86**, (1914) 282); gibt mit Ytteritnitraten teilweise Fällung, schneller in der Wärme als in der Kälte. Man kann kochen, ohne daß SO_2 entweicht. O. Boudouard (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 605). Aus sd. Lsgg. basischer Nitrate des Y, Er, Ho, Dy fallen basische Thiosulfate. P. H. M. P. Brinton u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1400).

Flußsäure oder l. Fluoride liefern gelatinöse Ndd., die $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten, P. T. Cleve sowie S. Jolin (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 7, 8, sowie 14; *Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 196, 246, sowie 533), in der Wärme bei Pr, Nd, Gd wasserfrei fallen. J. Popovici (*Ber.* **41**, (1908) 634). — In Aceton gel. HFl fällt die Lsgg. der Nitrate (La, Ce, Nd, Y) in Aceton. Barnebey (1177).

Von *Chlorverbb.* führt HCl-Gas die Carbide bei Rotglut in Chloride über. O. Pettersson (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **21**, II, Nr. 1, (1895) 12). Es fällt wss. Lsgg. der Chloride [verschieden schnell, s. S. 521], konz. (im wesentlichen Nd enthaltende der Ceritelemente) zuweilen sofort, im allgemeinen in 20 Min., verd. später, sehr stark verd. nicht. Ch. Baskerville u. R. Stevenson (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 59). [Alkoh. und äther. Lsgg. der Chloride s. S. 602.] HCl-Gas fällt die Lsgg. von RCl_3 in Aceton, in großer Menge auch die konz. wss. HCl-Lsg. Die Ndd. sind l. in großem HCl-Übsch. Barnebey (1175). — Metallchloride fällen nicht [*A. T.*]; meist (z. B. Sn^{II}, Fe^{III}, Cu^{II}) auch nicht in Acetonlsg. Doch gibt (beide in Aceton gel.) $HgCl_2$ in Ytteritjodidlsg. nach einiger Zeit einen weißen Nd., der bei weiterem Zusatz zunächst stärker wird, dann verschwindet, auf Zusatz von RJ_3 wieder erscheint und sich in $HgCl_2$ wieder löst. Barnebey (1176). — NH_4Cl wird von den Oxyden zers. unter B. von RCl_3 oder ROCl. Whitehouse [s. oben].

Von *Bromverbb.* führt HBr-Gas die Chloride in Bromide über. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 65). In Aceton gel. fällt konz. RJ_3-, nicht $R(NO_3)_3$-Lsgg. Barnebey (1177). — $Ba(BrO_3)_2$ gibt in der konz. Lsg. der Bromate der seltenen Erdmetalle einen Nd. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 766).

Jod fällt basisches Lanthanacetat blau. Damour (*Compt. rend.* **43**, (1856) 976). Das feuchte wird durch J-Dampf oder J-Lsg. nacheinander

weinrot, violett, lebhaft blau, schneller beim Erwärmen. Ggw. von Ce stört sehr: Die Färbung bleibt längere Zeit bei Rotbraun stehen und schlägt schließlich in Gelb um, indem CeO_2 gebildet wird und La sich löst. Pr stört nicht merklich. Unter günstigen Bedingungen gibt auch die Pr-Verb. Blaufärbung. Meist geht bei ihr die Färbung nicht über Violett, bei der des Nd nicht über Weinrot hinaus. Basisches Lanthanformiat und -succinat geben die Erscheinung nicht. H. Behrens (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 73, 76). — HJ-Gas führt Chloride in Jodide über. Bourion. — NaJ in Aceton fällt aus RBr_3-Lsg. in Aceton NaBr, während RJ_3 gel. bleibt. Barnebey (1177). — HJO_3 und Alkalijodate geben in neutraler $R(NO_3)_3$-Lsg. voluminöse Ndd., in HNO_3-Lsg. nicht (Unterschied von Th). R. J. Meyer u. M. Speter (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 306). [S. a. S. 542.]

Von *Phosphorverbb.* fällen H_3PO_2, Na_2HPO_3 und Phosphate [vgl. S. 571]; $NaHPO_3$ stark saure Lsgg. nicht. M. Koss (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 686). Unterphosphorsäure und ihre ll. Salze geben in Lsgg. mit überwiegendem HCl-Gehalt keinen Nd. (Unterschied von Th). Deutsche Gasglühlicht A.-G. (*D. R.-P.* 268866, 18. 8. 1911). H_3PO_4 fällt in Acetonlsg. fast vollständig, nicht in großem Übsch. Barnebey (1177).

d) Kohlenstoffverbindungen.

Alkalicarbonate und *-bicarbonate* geben $R_2(CO_3)_3$, $R(OH)CO_3$ oder Doppelcarbonate. [Weiteres S. 573, 574.] $BaCO_3$ (frisch gefällt) schlägt La, Ce und Y nicht nieder. H. Rose (*Pogg.* **83**, (1851) 133).

Ameisensäure fällt in wss. Lsgg. die Ceritnitrate nicht [s. S. 574 u. 584], Behrens; in Acetonlsg. mehr oder weniger (Nd) schnell; die Y-Verbb. auch in dieser nicht, selbst bei starker Konz. und bei 48 stündigem Stehen. Barnebey (1177). Verhalten der Formiate s. S. 574. — Von *Acetaten* fällt das des NH_4 bei Ggw. von Fumarsäure vollständig. Metzger [s. weiter unten]. $NaC_2H_3O_2$ gibt mit Ceritlsgg. keine Ndd., L. Haber (*Monatsh.* **18**, (1897) 687); schlägt Ce aus sd. $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$-Lsg. quantitativ (der Nd. löst sich beim Erkalten teilweise), aus La- und Di-Salzen nicht nieder. Ist aber La neben Ce zugegen, so werden unbedeutende Mengen, von Di mehrere Prozente mit niedergerissen. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ fällt Cerisalze quantitativ (der Nd. löst sich beim Erkalten sehr langsam), Di-Salze nicht. Ein Gemenge der Acetate mit H_2O_2 fällt sd. Cerisalz-Lsgg. vollständig. [S. a. S. 437.] $NaC_2H_3O_2$ und H_2O_2 gibt, besonders leicht bei Ggw. eines großen Übsch. des letzteren, aus sd. Di-Salzlsgg. einen gelblichen schleimigen Nd., der bei kleinen Mengen Di vollständig ist, bei größeren nicht, weil Nd in Lsg. bleibt. Reine La-Salze werden durch $Na_2C_2H_3O_2$ bei großem Übsch. an H_2O_2 teilweise, aber außerordentlich unvollkommen gefällt. $Mg(C_2H_3O_2)_2$ liefert bei Ggw. von übsch. H_2O_2 mit reinen La- und Di-Salzen keinen Nd. Aber der Ce-Nd. nimmt Di auf. R. J. Meyer u. M. Koss (*Ber.* **35**, (1902) 672); M. Koss (*Dissert.*, *Berlin* **1904**, 20).

Natriumacetylacetonat (frisch bereitet) gibt mit den konz. Nitrat-Lsgg., die keine freie Säure enthalten, Na-Doppelsalze, die fast in allen Lösungsmitteln (z. B. in Chloroform) unl. sind (während aus Th-Lsgg. das in $CHCl_3$ l. einfache Salz fällt) und in der Leere (zum Unterschiede von der Th-Verb.) nicht destillieren. Sie sind nicht isomorph mit Thoriumacetylacetonat. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 211). — Von *andern Fettsäuren* fällen in Aceton-Lsgg. Propion- und Stearinsäure die Ceritnitrate nicht, letztere

die Jodide teilweise. Barnebey (1177). Ölsäure fällt Ce in stark alkoh. Lsg., Linolsäure La, Ce und Di in Ggw. von ungenügenden Mengen A. Die Ndd. sind l. im Übsch. von A. [Bei Ölsäure Unterschied von Th.] A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 782).

Milchsäure fällt in Acetonlsgg. aus Ytteritnitraten leicht gallertartige Laktate (ll. in W. und NH_3, D. 0.9; aus letzterer Lsg. beim Erwärmen wieder fällbar), langsamer aus Ceritnitraten, namentlich $La(NO_3)_3$, nur beim Verd. und längeren Stehen. Aus Jodiden fällt der Nd. vollständig. Barnebey (1177). — *Oxalsäure* spaltet aus $R(BrO_3)_3$-Lsg. Br ab und wird selbst zers. E. W. Engle u. Cl. W. Balke (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 58). [Über Fällungen durch Oxalsäure und Oxalate s. S. 575 und 585.] Salicylate fällt $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. nicht (Unterschied von den Uranylsalicylaten). G. Canneri u. L. Fernandes (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 771). In Acetonlsgg. gibt Oxalsäure vollständige Ndd. (La, Ce, Nd, Y). Barnebey (1177). — *Malonsäure* fällt mineralsaure Salze nicht, Erdmann u. Wirth; fällt $R(C_2H_3O_2)_3$. Holmberg. $R(NO_3)_3$-Lsgg. geben mit Alkalimalonaten Ndd. Holmberg; Kilian. [S. 576 u. 585, auch V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 573).] — *Bernsteinsäure* fällt wss. Lsg. der Acetate [S. 576 u. 585]; in Acetonlsgg. auch die Nitrate [die sonst nur durch Alkalisuccinate abgeschieden werden], aber unvollständig. Barnebey (1177). — *Brenzweinsäure* und *Sebacinsäure* fällen auch beim Kochen nicht. (Unterschied von Th.) T. O. Smith u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 281; *Chem. N.* **105**, (1912) 109).

Maleïnsäure fällt in wss. und alkoh. Lsg. La, Ce und Di nicht, Fl. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 904); in Acetonlsg. unvollständig. Barnebey. Ihre normalen Salze des NH_4, K und Na geben in Ytteritlsgg. weiße gallertartige Ndd. Lenher. — *Fumarsäure* fällt wss. Lsgg. nicht, aus den Lsgg. in 95%ig. A. das Ce beim Erhitzen etwas, aus denen in 40%ig. nur, wenn die Ce-Lsg. sehr stark ist, in beiden Fällen La und Di nicht; in 40%ig. A. Y, Sm und Gd nicht, Er sehr wenig. Fügt man zu der mit Fumarsäure versetzten Lsg. in 40%ig. A. einen oder zwei Tropfen $(NH_4)_2C_2H_3O_2$, so fällt Ce vollständig, löst sich aber im Übsch. Ammoniumfumarat [auch das K- und Na-Salz, Lenher] gibt in wss. Lsgg. mit La, Ce und Di Ndd., die unl. im Übsch., l. in Mineralsäuren sind. [Vgl. S. 546 und das teilweise abweichende Verhalten des Th auf S. 103.] Metzger (275, 909, 910). — *Äpfelsäure* fällt wss. (Cerit-)Lsgg. nicht, L. Haber (*Monatsh.* **18**, (1897) 698); Acetonlsgg. unvollständig. Barnebey. Ihre Salze geben in wss. Lsgg. gallertartige Ndd. Berlin; Lenher. — *Weinsäure* fällt wss. Lsg. nicht [*A. T.*]; Acetonlsgg. fast vollständig. Barnebey. [S. weiter S. 576.] — *Schleimsäure* schlägt wss. Lsg. nicht, Smith u. James; Acetonlsgg. vollständig nieder. Barnebey. — *Citronensäure* gibt in wss. Lsgg. Ndd. höchstens mit den Acetaten [S. 576]; in Acetonlsgg. vollständige. Barnebey (1177); Neish (782). Citrate fällen alle wss. Lsgg. Czudnowicz; Holmberg; Bonardi u. James. Aus $R(NO_3)_3$-Lsg. schlägt Ammoniumcitrat Sc nieder. Im Filtrat sind Spuren von Y und viel größere Mengen Yb. W. Crookes (*Trans. Roy. Soc.* [A] **210**, (1911) 380).

Benzoësäure scheidet aus wss. Lsgg. nichts ab [S. 576]; auch nicht aus Aceton-Lsgg., obwohl die Benzoate in Aceton swl. sind. Barnebey (1177). — *Phenoxyessigsäure* gibt [auch Smith u. James], selbst bei großem Übsch., in neutralen Lsgg. keinen Nd. (Unterschied von Th). Dagegen fällt das Na-Salz. L. A. Pratt u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1332). — p-*Toluyl-*

säure fällt Ceritlsgg. nicht (Unterschied von Th). NEISH (783). — *Zimtsäure* gibt in Acetonlsgg., BARNEBEY, in alkoh. Lsgg., METZGER (904), keinen Nd; auch *Salicylsäure* nicht in Acetonlsgg., BARNEBEY [ebensowenig wie in wss. Lsgg. [S. 577]. — *Oxanylsäure* fällt neutrale Lsgg. (wie Th), schwach saure nicht (Unterschied von Th). *Anissäure* gibt keinen Nd. (bei Th unvollkommen). SMITH u. JAMES. — *Gallussäure* und *Tannin* fällen h. alkoh. Ceritlsgg. nicht (Unterschied von Th). NEISH (782). — *Phthalsäuren* schlagen in wss. und alkoh. Lsgg. Ceritmetalle nicht nieder. METZGER (904). Oxyisophthalsäure verhält sich (Unterschied von Th) ebenso. NEISH (783). Wird $R(NO_3)_3$-Lsg. zu Ammoniumphthalat oder -tetrachlorphthalat gefügt, so finden sich im Filtrat vom Nd. Y und Yb, im ersteren Falle auch noch Sc. CROOKES (382, 383).

Die drei *Nitrobenzoësäuren* fällen neutrale Ceritlsgg. nicht (Unterschied von Th und Zr). NEISH (783). So verhält sich namentlich die m-Säure. Diese scheidet auch Sm, Gd, Y (in der Hitze oder Kälte) nicht ab, gibt aber in k. Er-Lsg. sofort quantitativ einen weißen milchigen Nd., der sich beim Erhitzen wenig ändert. NEISH (785, 787). Sie schlägt aus Ce^{IV}-Lsgg. gelbe Flocken nieder. A. KOLB u. H. AHRLE (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 92). Ammonium-m-nitrobenzoat verhält sich wie NH_4-αβ-Dibrompropionat. CROOKES (381). — *Hippursäure* gibt weder in wss. [S. 577] noch in Acetonlsgg., BARNEBEY (1177), Ndd., obwohl die Hippurate swl. in Aceton sind. — *Pikrinsäure* fällt in wss. [S. 577] und in alkoh., METZGER (904), Lsgg. die Ceritmetalle nicht. — *Oxynaphthalinsulfosäure* (1,8) gibt mit mineralsauren Salzen keinen Nd. ERDMANN u. WIRTH (208). — Die NH_4-Salze der o-*Chlorbenzoësäure* und der αβ-*Dibrompropionsäure* in w. Lsg. fällen aus verd. $Sc(NO_3)_3$-Lsg. nach dem Abkühlen sämtliches Sc, während im Filtrat Y in geringer und Yb in größerer Menge spektroskopisch nachweisbar sind. CROOKES (381, 378).

Von *organischen Basen* [s. a. S. 102, 395, 452; in VI, 2. unter Nd] fällen Anilin, Monoäthyl- und Dimethylanilin, o- und p-Toluidin in der Lsg. in 50%ig. A. ebensolche RCl_3-Lsgg. mehr oder minder gut, schwächere Basen (Diphenylamin, α- und β-Naphthylamin) nicht. G. KRÜSS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 108, 113). — Die Nitratlsgg. (La, Ce, Y, Er) fällen weiß die wss. Lsgg. (10%ig, wenn nicht anders vermerkt) von Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin; Äthyl-, Diäthyl- (5%ig), Triäthylamin (5%ig); n-Propyl-, n-Dipropyl-, Isoamyl-, Isohexyl- (2%ig), n-Heptyl- (1%ig, Ce rötlichweiß), Allylamin; Äthylendiamin, Propylendiaminhydrat (4%ig), Tetramethylmethylendiamin (4%ig), Trimethyltrimethylentriamin (5%ig); Methylhydrazin (bei Y langsam); Tetramethyl-, -äthyl-, -propylammoniumhydroxyd; Cholin (2%ig), Neurin (2.5%ig), Äthanolamin (3%ig); Benzylamin; Piperazin (5%ig), Piperidin (5%ig), Nikotin (5%ig); Trimethylsulfiniumhydroxyd (4%ig). Ein Nd. entsteht nach einiger Zeit durch 1,3,5-Collidin (3%ig) bei Ce; beim Erhitzen durch Collidin bei La, Y, Er, durch α-Picolin bei allen. Nicht fällen Hexamethylentetramin, Glyoxalin (3%ig), Benzimidazol (1%ig), 3.5-Dimethylpyrazol (3%ig), Antipyrin, Urazol (1%ig). E. J. FISCHER (*Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **4**, H. 2, (1925) 173). Picolin und Collidin sind vielleicht zur Trennung von Al geeignet, das in der Kälte gefällt wird. FISCHER (184). — Nitrosophenylhydroxylamin (Cupferron) in wss. Lsg. fällt einige seltene Erdmetalle (wie Ce und Sc) aus der Weinsäure enthaltenden H_2SO_4-Lsg. in wechselnden Mengen, andere nicht. G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1442).

In der Ceritgruppe verlaufen die Rkk. mit org. Basen nur für Ce^{IV} ähnlich wie für Zr und Th. Phenylhydrazin fällt Ce^{IV} ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) nicht, dagegen La ($LaCl_3$ und $(NH_4)_2La(NO_3)_5$), Pr ($Pr(NO_3)_3$ und $(NH_4)_2Pr(NO_3)_5$) und Nd. Die rötlichbraunen Flocken der La-Verbb. vermehren sich beim Stehen; die der Pr-Verbb. verschwinden teilweise beim Stehen; die orangeroten der Nd-Verbb. nehmen beim Stehen zunächst an Menge zu und verschwinden dann fast völlig. Anilin fällt Ce^{IV} (ähnlich Zr und Th) sofort quantitativ (weiße Flocken, die Fl. wird allmählich farblos), Nd nach einiger Zeit unvollständig (gelatinös), La nicht, Pr scheinbar nicht; o-Toluidin Ce^{IV} sofort quantitativ (weiße Flocken), La, Pr und Nd nicht; Xylidin Ce^{IV} unvollständig, Nd sehr wenig (gelblichweiße Flocken), La und Pr nicht (Zr, langsamer Th, werden vollständig gefällt); Dimethylanilin Ce^{IV} unvollständig in wachsenden Mengen (gelblichweiß; die Fl. wird schnell grün, purpurn, farblos), Nd so gut wie nicht, La und Pr nicht; Diäthylanilin Ce^{IV} schnell quantitativ (weiße Flocken; die Fl. wird braun, grün, purpurn, farblos), Nd schwach (gelblichweiß), La und Pr so gut wie nicht; Benzylamin Ce^{IV} (Flocken, die schnell braun und fast schwarz werden), La, Pr und Nd quantitativ; Pyridin Ce^{IV} quantitativ (weißer, glitzender, gelatinöser, leicht zu filtrierender Nd.), La, Pr und Nd nach längerer Zeit unvollständig (der Nd. haftet stark am Glase); Piperidin Ce^{IV}, La, Pr und Nd quantitativ (Eigenschaften des Nd. wie bei Pyridin); Chinolin Ce^{IV} unvollständig, La, Pr und Nd nicht (Th in 24 Stdn. vollständig); Diphenylamin Ce^{IV} nicht (La, Pr und Nd nicht untersucht). A. Mac M. Jefferson (*Thesis* **1901**; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 555, 547). — Außer den Basen, die auch Zr und Th nicht fällen [S. 102], geben in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. im Gegensatz zu Zr und Th mit den Ceritlsgg. ($(NH_4)R(NO_3)_4$) keine oder unvollkommene Ndd.: Benzidin, Toluidine, Tribenzylamin, Naphthylamine, m-Toluylendiamin, α-Picolin, Isochinolin, Chlor- und Bromaniline, p-Bromphenylhydrazin. [Über die Rkk. mit Ce im Vergleich zu den anderen Ceritelementen s. S. 452.] B. L. Hartwell (*Thesis, Easton* **1903**, 6; *J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1128). La, Ce und Di (wie auch Th) fallen durch Diäthylamin; nicht durch Acetamid, Harnstoff, Thioharnstoff, Semicarbacid und Succinimid. Fl. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 905). — Aus der Lsg. der Ceritoxyde in gesättigter methylalkoh. HCl scheiden Pyridin- und Chinolinchlorhydrat nur Ce ab. I. Koppel (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 311). Gewisse org. Basen fällen aus der Lsg. der Oxyde in alkoh. HCl krist. Doppelsalze mit Krist.-A. Die mit Pyridin zerfließen an der Luft; äußerst ll. in W. Die Beständigkeit nimmt fortwährend zu in der Reihe Pr, Nd, Ce, La, also (merkwürdig) mit wachsender Basizität. R. J. Meyer u. M. Koss (*Ber.* **35**, (1902) 2623).

In Aceton-Lsgg. geben die Nitrate von La, Ce, Nd, Y keine Ndd. oder Zeichen einer Rk. mit Anilin, Äthylanilin, Acetamid, Naphthylamin, Diphenylamin, Phthalamid, Pyridin, Chinolin und Harnstoff. Benzylamin fällt teilweise. Phenylhydrazin erzeugt in konz. $R(NO_3)_3$-Lsg. zwei unvermischbare Schichten, deren untere praktisch alle Erden enthält, schwach fleischrot und mit Aceton mischbar ist. In verd. Lsg. wird sie nicht erhalten. Alkaloide (sie selbst teilweise in A. statt in Aceton gel., wie z. B. bei Strychnin) geben meist weiße amorphe Ndd., teilweise vom Typus $4RO(NO_3)$-Alkaloid; l. in W. Manche Ndd. (z. B. mit Chinin, Cinchonidin, Morphin) lösen sich nur bei Ce nicht in übsch. $R(NO_3)_3$. Andere (z. B. mit Brucin) entstehen, außer bei Ce, auch bei La und Nd durch den ersten Tropfen des Alkaloids, bei Y erst durch Übsch. Auch von Coniin ist bei Y ein größerer Übsch. als bei Ce, noch mehr als

bei La und Nd nötig. Der Nd. ist l. in W., wenn er mit ziemlich wenig Coniin entstanden ist, unl. bei Übsch. des Alkaloids. Sanguinarin und Chelerythrin geben gelbe Ndd. (l. in W.), mit abnehmender Schnelligkeit bei La, Ce, Nd, Y. Cinchonin, Narcotin und Piperin fällen nicht. O. L. Barnebey (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1178).

Zucker-Lsgg. werden durch $LaCl_3$ und $CeCl_3$ bei höherer Temp. stark invertiert (nicht infolge Hydrolyse von RCl_3). W. Muthmann (*Ber.* **31**, (1898) 1833); H. Ley (*Z. physik. Chem.* **30**, (1899) 193). — Von hydroxylhaltigen *Farbstoffen* fällt Alizarin die Salze des Ce, La, Nd, Y; β-Nitroalizarin die des Ce und Y; Naphthazarin und Carbaminsäure die des Ce, La; Anthragallol die des Ce, La, Nd. B. Guggiari (*Ber.* **45**, (1912) 2442). Benzidinblau liefert beim Betüpfeln mit Benzidinacetatlsg. nur $Ce(OH)_4$. F. Feigl (*Chem. Ztg.* **44**, (1920) 689).

e) Metallverbindungen.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt beim Kochen aus neutralen Lsgg. sämtliche Erdmetalle; aus sauren Lsgg. die Ceritmetalle in verschiedenem Grade, Sc in stark saurer Lsg. vollständig und fast gänzlich frei von fremden Erdmetallen, die andern Ytteritmetalle nicht, weil sie sich nicht (wie die Sc-Verb.) in die Fluoride spalten. R. J. Meyer (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 144). [Siehe das Verf. von A. Rosenheim, R. J. Meyer u. I. Koppel (*D. R.-P.* 214886, 25. 10. 1908) auf S. 83.] H_2SiFl_6 fällt konz. Lsgg. von La, Pr, Nd, Y, Th und Sc im allgemeinen zunächst nicht, verdünntere allmählich, offenbar im Maße der Ausbildung der Fl'-Ionen; mit steigender Verd. verschieden schnell, je nach der Löslichkeit der Fluoride (bei La am kleinsten). Ytteritfluoride werden durch übsch. H_2SiFl_6 gel., durch Erhitzen oder Verd. wieder gefällt. Ggw. von HCl verzögert die Ausfällung. Die Löslichkeit der Fluoride in HCl und die Zurückdrängung der hydrolytischen Spaltung überlagern sich. Trübung bei 2 ccm 2%ig. RCl_3-Lsg., 8 ccm W., 1 ccm 33%ig. H_2SiFl_6, 1 ccm HCl, D. 1.12, (ebenso, nur 4 ccm W. und 5 ccm HCl) bei Sc (auch Th) sofort (sofort), bei La nach 20 Min. (bei 100°), bei Pr, Nd, Y in 2 Stdn. noch klar (bei 100° noch klar). A. Wassjuchnow (*Dissert., Berlin* **1912**, 23). — *Alkalichromat* (0.1 mol. K_2CrO_4) fällt unvollständig amorphes basisches Chromat bei Y und Sm, im Gemenge mit krist. normalem Salz bei Nd. Die B. des Nd. beginnt bei Y bei demselben Potential gegen die $[H]^{\cdot}$-Elektrode wie die des $Y(OH)_3$ durch NaOH, bei Nd und Sm darunter. Ehe das für die Hydroxyde nötige Potential erreicht ist, fallen bei Pr und La normale Chromate. H. Th. St. Britton (*J. Chem. Soc.* **1926**, 126, 135). Rkk. der *Wolframate* und *Molybdate* s. S. 579. — *Vanadat* des NH_4 fällt La und Di (wie auch Th) kanariengelb, Ce orangefarben. A. C. Neish (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 783). — Von *Arsenverbb.* fällt mit W. angemachtes As_2O_3 (wie auch Th) quantitativ in $NaC_2H_3O_2$ enthaltender Lsg. Neish (783). Ausflockung von Arsentrisulfid-Sol s. S. 590. Phenylarsensäure fällt Cerit- und Ytteritlsgg., die 10% Essigsäure und einen kleinen Übsch. $(NH_4)C_2H_3O_2$ enthalten, nicht (Unterschied von Th), natürlich auch stark HCl-haltige Lsgg. nicht (wie auch Th nicht, Unterschied von Zr). C. James (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 209). Sie gibt keinen Nd. von Ceritverbb. aus 10% HCl enthaltenden Lsgg. beim Kochen (Unterschied gegen Zr und Th), auch nicht aus viel Eisessig und übsch. $(NH_4)C_2H_3O_2$ aufweisenden (Unterschied von Th). A. C. Rice, H. C. Fogg u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 898, 901). Kakodylate bilden mit $R(NO_3)_3$, $R_2(SO_4)_3$, RCl_3 usw. leicht Doppel-

verbb. C. F. WHITTEMORE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 130). [S. a. S. 580.] — Einw. von *Ferrocyanid* s. S. 580 und 588. Ggw. von CsCl begünstigt die B. eines Nd. durch Alkaliferrocyanid. W. D. TREADWELL u. D. CHERVET (*Helv. Ch. A.* **6**, (1923) 550). — *Kobaltiake* fällen aus Ce^{III}-Lsgg. $Ce(OH)_4$ [s. in VI, 2.], aus andern Ceritlsgg. nicht, solange sie noch sauer sind. W. PRANDTL u. J. LÖSCH (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 160). [Vgl. a. S. 452.] Luteokobaltsulfat fällt Y, Tb, Er, Yb kristsch. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 561). Über Einw. von $K_3Co(CN)_6$ s. S. 533 und 580. — *Silber* und *Quecksilber* werden aus den Nitratlsgg. (0.1 n.; $Hg(NO_3)_2$) durch frisch gefälltes $R(OH)_3$ (aus den Sulfaten durch NH_3) mehr oder weniger vollständig red. $Ce(OH)_3$ färbt sich beim Durchtränken mit $HgNO_3$-Lsg. sofort tief schwarz, mit $Hg(NO_3)_2$ nur gelb (Stellung zwischen Nd und Y). Die andern $R(OH)_3$ zeigen [Näheres bei den einzelnen in VI, 2.] im allgemeinen eine Zunahme der Red.-Fähigkeit von La über Pr und Nd zu Y, worauf sie bei Sm und Er etwa ungeändert bleibt. W. BILTZ u. F. ZIMMERMANN (*Ber.* **40**, (1907) 4982). — *Gold*(3)-chlorid liefert Doppelverbb. nach $AuRCl_6$, aq. bei Pr, Gd, Yb, Er; dagegen $Au_2YCl_9,16H_2O$. A. CLEVE (*Z. anorg. Chem.* **32**, (1902) 139). — *Quecksilber(1)-nitratlsg.* fällt in der Regel neutrale Ceritnitratlsgg. nicht. Einmal wurde HgO beim Kochen mit Nitratlsg. aus Oxalat des Handels in Ggw. von $HgNO_3$ gräulich. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 564). — *Platin* scheint von den stark basischen Oxyden bei hoher Temp. nicht unerheblich angegriffen zu werden, besonders, wenn die Oberfläche rauh ist. R. J. MEYER u. J. WUORINEN (*Z. anorg. Chem.* **80**, (1913) 26). $PtCl_4$ liefert meist (Pr; Sm, Gd, Er) Verbb. $PtRCl_7$,aq; dagegen $Pt_5Y_4Cl_{32},51H_2O$ und $PtYb_2Cl_{10},22(35)H_2O$. CLEVE (137).

N. *Sonstiges.*

a) Analytisches.

Das meiste ist schon in früheren Abschnitten erwähnt worden. Die auf einzelne Elemente im besonderen sich beziehenden Angaben folgen in VI, 2.

Nachweis. — Durch das *Spektrum* sind, wenn ein Transformatorfunke in die Lsgg. schlägt, nachweisbar bis mg/ccm La 0.006, Ce 0.01, Di (Nd, Pr) 0.01. Der Nachweis sehr geringer Mengen ist auch bei Ggw. von K, Li, Na, Ca, Mg, Al, Cr, U, Mn, Fe, Ni, Co möglich. G. MEYER mit GREULICH (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 583). Über die Spektra s. S. 400 und 618 ff.; über die Anwendbarkeit der Best. der Absorptionsspektren zur Ausmittelung der Erdmetalle siehe G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 2134, 3067: *Chem. N.* **56**, (1887) 74, 85, 135, 145, 154, 165, 172); über mögliche Irrtümer G. H. BAILEY (*Ber.* **20**, (1887) 2769, 3325). — Die ultravioletten Absorptionsbanden der Chloride in 10%ig. [alkoh.?] Lsg. sind vorzüglich zur Unterscheidung und zum Nachweis der Erbinelemente neben den Di-Bestandteilen geeignet. Kleine Mengen Er werden nur bei stark konz. Lsgg. sichtbar. Im sichtbaren Spektrum überdecken dann die verbreiterten Di-Banden meist die schwachen Er-Streifen. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 1489). — Die Änderung des Absorptionsspektrums von Alkannatinktur durch RCl_3 ist geeignet. J. FORMÁNEK (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 674).

Auf *andere Weise* [vgl. J. v. PANAYEFF (*Verhalten d. wicht. selt. Erden zu Reagentien, Halle*)] gestattet HFl den Nachweis sehr geringer Mengen. Die Fluoride werden mit H_2SO_4 zers., in Chloride verwandelt und durch Oxalsäure gefällt. F. HENRICH (*Ber.* **55**, (1922) 3015). — Bringt man die Oxyde in die Höhlung der po-

sitiven Kohle eines el. Flammenbogens, so schlagen sich in dem Krater der negativen Kohle Carbide (mit W. Geruch nach C_2H_2) nieder. WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1907) 376). — Nachweis durch Einw. von $AgNO_3$- und $Hg(NO_3)_2$-Lsg. auf die frisch gefällten Hydroxyde möglich. W. BILTZ u. FR. ZIMMERMANN (*Ber.* **40**, (1907) 4982). [S. a. S. 640.] — Nachweis in Ackerböden: M. E. POZZI-ESCOT (*Bull. Assoc. Sucr.* **26**, (1908/9) 694).

Mikrochemisch durch die Kristalle aus den Oxyden in der mit PbO versetzten $(NH_4)NaHPO_4$- oder $(K,Na)_2B_4O_7$-Perle, W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 102); durch die Sulfate, bei Ce auch durch das Formiat, bei diesem und Y durch das Oxalat, K. HAUSHOFER (*Sitzungsber. Bayr. Akad.* **13**, 436; *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 182; *Mkr. Rkk.*, *Braunschweig* **1885**; *Z. Krist.* **13**, (1888) 173); auch durch andere Verbb. H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 144; *Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 72). [Näheres S. 582, 584, 585.] Die Unterscheidung durch die Succinate ist von zweifelhaftem Wert. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 34, 116). Urotropin liefert mit den Sulfaten des Y und Er in neutraler oder schwach saurer Lsg. Oktaeder (wenig charakteristisch). R. VIVARIO u. M. WAGENAAR (*Pharm. Weekbl.* **54**, (1917) 157).

Bestimmung. — Durch Ermittelung des Verhältnisses der Verdd., bei denen die für ein Element charakteristische Absorptionsbande bei der gemischten und reinen Lsg. verschwindet. E. HAAS (*Beiträge zur Kenntnis des Pr und Nd, Dissert., Berlin* [Handschrift, ohne Jahr]); G. SCHUMACHER (*Zur Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 14 [Handschrift]). [Näheres bei Nd.] — Gewöhnlich als Oxalate gefällt und als Oxyde gewogen. Die durch Alkalihydroxyd gefällten Hydroxyde geben zu hohe Werte durch mit niedergerissenes Alkali. T. O. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 909). Fällen mit Ammoniumcarbonat und Verglühen. C. F. WHITTEMORE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 129). — Volumetrische Best. von La, Ce, Di durch Lösen der Oxalate in verd. H_2SO_4 und Titrieren mit $KMnO_4$. FR. STOLBA (*Listy chem.* **7**, 52; *C.-B.* **1882**, 826). [Weiteres S. 406, 407.] — Titrieren mit $K_4Fe(CN)_6$ in Ggw. von CsCl (elektrometrisch). W. D. TREADWELL u. D. CHERVET (*Helv. Ch. A.* **6**, 550; *C.-B.* **1923**, IV, 279).

Trennung. — Von den gewöhnlichen Elementen teils vor, teils nach der Fällung von $R_2(C_2O_4)_3$. [Vgl. S. 388, 395.] Für die Trennung der seltenen Erdelemente von einander können verschiedene der in den Abschnitten G., H. und J. beschriebenen Verff. dienen. Trennung von Nd-Pr, Y-Er, Gd-Sm durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit in Agar-Agar: J. KENDALL u. R. L. CLARKE (*Proc. Acad. Wash.* **11**, (1925) 393). — Im einzelnen von:

Aluminium durch dessen Fällung mit α-Picolin oder β-Collidin in der Kälte, E. J. FISCHER (*Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **4**, H. 2, (1925) 184);

Baryum dadurch, daß die aus den gemischten Lsgg. der Chloride mit Ag-Anode elektrol. gebildeten Amalgame von La, Ce, Pr und Nd sich in ihrem B.-Raum zers. [vgl. S. 562], das des Ba im äußeren Raum, TH. P. MC. CUTCHEON JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1449, 1453);

Eisen mit Hg-Kathode, R. E. MYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1132), R. C. BENNER u. M. L. HARTMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, (1910) 1628); durch die Unlöslichkeit der Oxychloride des La, Ce, Pr, Nd in Ae., J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 853); nach Oxd. von Fe^{II} durch Fällen von Ceritoxalat in saurer Lsg. und des Fe^{III} in amkal. Lsg. bei Ggw. von Weinsäure durch $(NH_4)_2S$. A. WÖBER (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **20**, (1917) 500; *Chem. Ztg.* **42**, (1918) 470). Zu gleichen Ergebnissen kam schon H. ARNOLD (*Z. anal. Chem.* **53**, (1914) 496, 678). Siehe ARNOLD (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 35).

Gallium wird durch KOH, $K_4Fe(CN)_6$ oder As_2S_3 gefällt. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1154).

Nickel wie Fe. BENNER u. HARTMANN.

Thorium [vgl. S. 84, 391]: Trennung des CeO_2 vom ThO_2 durch die Löslichkeit in sd. SeO_2-Lsg.; vom La_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 und Sm_2O_3 durch die Löslichkeit der sauren Selenite der letzteren. [Vgl. Abschnitt L[2], d[2]), S. 597.] R. L. ESPIL (*Compt. rend.* **152**, (1911) 380).

Uran: Trennung durch $Na_2S_2O_3$, W. Riss (*Chem. Ztg.* **47**, (1923) 765); durch Fällen der Salicylate mit sd. konz. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. G. Canneri u. L. Fernandes (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 770).

Wolfram: Trennen von WO_3 durch Schm. des geglühten Oxydgemischs mit Na_2CO_3, Kochen mit Na_2CO_3-haltigem W. und Lösen in 5%ig. HCl. Wunder u. A. Schapiro (*Ann. chim. anal.* **18**, 267; *C.-B.* **1913**, II, 814).

Mineral-Untersuchung. — Aufschließen s. S. 382. — Viele Verff. in der beim V. [S. 353] und bei den einzelnen Verbb. in VI, 2 angegebenen Literatur. — C. W. Blomstrand (*Denkschr. kgl. physiogr. Ges. Lund* **1878**, 26); W. F. Hillebrand (*Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine*, deutsch von E. Wilke-Dörfurt, *Leipzig* **1910**, 141, 143, 146); W. R. Schoeller u. A. R. Powell (*The analysis of minerals and ores of the rarer elements, London* **1919**).

Röntgenspektrographisch (Fluocerit, Monazit, Gadolinit). A. Hadding (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 195). Analyse mit S_2Cl_2, W. Br. Hicks (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1492; *Thesis, Philadelphia* **1911**, 4); SCl_2 oder S_2Cl_2 + Cl, F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 49); von Monazit, Cerit, Gadolinit mit $COCl_2$. J. Barlot u. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1153).

Fluorapatit. I. Bellucci u. L. Grassi (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1920) 232). — Gadolinit. J. Fromme (*C.-B. Miner.* **1917**, 305). — Monazit. S. J. Johnstone (*J. Soc. Chem. Ind.*, **33** 55; *C.-B.* **1914**, I, 915); J. Uhlig (*C.-B. Miner.* **1915**, 38). — Perocid (Gemenge von Ceritoxyden). F. Mach u. P. Lederle (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 117). — Samarskit. J. L. Smith (*Chem. N.* **48**, (1883) 13, 29). — Scheelite (Nachweis). Ch. de Rohden (*Compt. rend.* **159**, (1914) 318; *Ann. Chim. Phys.* [9] **3**, (1915) 338). — Uranmineralien. O. Hauser (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 677). — Zr-Erze. G. E. F. Lundell u. H. B. Knowles (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1446).

b) Physiologisches Verhalten.

Ce-Salze (lösliche) haben lokale und Ionenwrkg.; fällen Eiweißlsgg. bei mittlerer Konz., adstringieren kräftig, agglutinieren rote Blutkörperchen, hemmen die Saponinhämolyse, die Entw. von Hefe und Bakterien, bewirken Plasmolyse von Algen. Die Ionenwrkgg. bestehen vor allem in einer Abnahme der Erregbarkeit des Zentralnervensystems und der peripherischen Nerven, in Lähmungen des Herzens und der Skelettmuskeln. Auch das vegetative Nervensystem wird beeinflußt. S. Hara (*Arch. exp. Path.* **100**, (1923) 217). Die Salze des La, Y, Di, Ce, Th und Zr sind verhältnismäßig wenig giftig. $La_2(SO_4)_3$ und die Nitrate des Di, Y und Th wirken antiseptisch. C. Bachem (*Arch. intern. pharmacodyn* **17**, 363; *J. Soc. Chem. Ind.* **27**, (1908) 591). La-Salze sind für den tierischen Organismus nicht schädlich; baktericid und antitoxisch gegen Choleravibrionen. A. Frouin u. D. Roudsky (*Compt. rend.* **159**, (1914) 410). $Ce(SO_4)_2$ ist für Fische und Pflanzen giftiger als $La_2(SO_4)_3$. Für niedere Organismen (Bierhefe, Diastase, Emulsin) sind beide (bis 10 g/l) nicht schädlich. A. Hébert (*Compt. rend.* **143**, (1906) 690; **145**, (1907) 337; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 1299; [4] **1**, (1907) 1026). Ceritsalze sind für pflanzliches und tierisches Protoplasma giftig, während Sporen von Bakterien und Schimmelpilzen nicht angegriffen werden. Aufschwemmungen der letzteren und von roten Blutkörperchen werden durch sehr verd. Lsgg. (1 : 5000 bis 10000) agglutiniert, Eiweißsole gefällt, wenn eine Rk.-Komponente nicht im Überschuß und eine gewisse Konz. nicht unterschritten ist. Bei der Flockung entstehen lockere Verbb. der Salze mit Eiweiß, die kolloidchem. inaktiv, leicht reversibel und ll. im Überschuß einer Rk.-Komponente sind. Der Flockung ist die spez. Immunpräzipitation sehr ähnlich. R. Doerr (*Koll.-Z.* **27**, (1920) 277; *C.-B.* **1921**, I, 689). [Vergleich mit dem Verhalten der Th-Verbb. s. im Nachtrag.] [S. a. die Literatur bei der therapeutischen Verw., S. 646.]

Lsgg. von La, Ce, Nd, Pr und Y lähmen die Froschmuskeln, stärker mit steigender Konz. R. Höber u. R. A. Spaeth (*Arch. Physiol.* **159**, (1914) 433; *C.-B.* **1915**, I, 214).

Die Wrkg. auf das isolierte Froschherz ist bei den nicht dissoziierenden Salzen des Ce (La, Y) noch kräftiger als bei den Al-Verbb. G. R. MINES (*J. Physiol.* **40**, 327; *C.-B.* **1910**, II, 1549). Grenze der Giftigkeit der Chloride auf das Froschherz bei 94 g Ce, 45 g Di/l Wasser. CH. RICHET (*Compt. rend.* **94**, (1882) 742). — Wrkg. der Chloride und Bromide von Nd, Sm, Gd, Tu, Dy, Neo-Y auf den arteriellen Blutdruck: G. R. MINES (*J. Physiol.* **42**, 309; *C.-B.* **1911**, II, 377). — Die negative Ladung roter Blutkörperchen läßt sich durch 0.001 n. La-Lsg. in eine positive umkehren, nach Waschen mit NaCl durch 0.1 n. G. LINZENMEIER (*Arch. Physiol.* **186**, (1921) 272). Einfluß anderer Stoffe bei Blutkörperchen, Hefezellen, Lycopodiumsporen, Zellbestandteilen, Schweinsblase, Muskelmembranen, Pergament- und Filtrierpapier, Agarmembranen: K. HEESCH (*Arch. Physiol.* **190**, (1921) 198; *C.-B.* **1922**, I, 642). Hämoglobin wird durch sehr verd. La-Lsg. in der Entladung unterstützt, durch weniger verd. gehemmt. Erstere Wrkg. tritt auch an ganzen Zellen auf. H. STRAUB u. KL. MEIER (*Biochem. Z.* **111**, (1920) 45; *C.-B.* **1921**, I, 160). — Rote Blutkörperchen werden agglutiniert, der Hämolyse wird in vitro bei präparierten Seren entgegengewirkt. A. FROUIN u. S. LEDEBT (*Compt. rend. Biol.* **72**, (1909) 1038). Hämolytische Wrkg. auf Blutkörper bei Kaninchen (nicht Meerschweinchen) durch Injektion der Ceritmetallsulfate. A. FROUIN u. S. LEDEBT (*Compt. rend. Biol.* **83**, 116; *C.-B.* **1920**, I, 785). Hämolyse von Hammelblut oder Ambozeptor wird durch 0.2 mg Sulfat des La, Pr, Nd, Sm vermindert. Die hämolytische Kraft von aktivem Menschenserum bleibt erhalten. Die Wassermannsche Rk. auf syphilitisches Serum kann negativ werden. H. GRENET und H. DROUIN (*Compt. rend. Biol.* **83**, 143; *C.-B.* **1920**, II, 683). — Die Ausscheidung von Harnsäure wird durch sehr kleine Mengen Ce und Di (5 mikro-g Salz, subkutan) nicht beeinflußt, wohl aber durch Sm, mehr noch von Y, am meisten im Gemisch mit Sm- oder Ce-Verbb. POMPEANI (*Compt. rend. Biol.* **90**, 2; *C.-B.* **1924**, I, 1557).

Gewisse Bakterienzellen erfahren durch verd. La-Lsgg. eine Förderung des Wachstums, durch stärker konz. unter Verschwinden des Wachstums eine Verlängerung der Lebensdauer, durch noch stärker konz. Absterben ohne Vernichtung der Giftigkeit. P. GIRARD (*Compt. rend. Biol.* **84**, (1921) 442). Wrkg. von Ce, Nd, Y auf Bakterien: PH. EISENBERG (*C.-B. Bakteriol.* [I] **82**, (1918) 69; *C.-B.* **1919**, I, 103). Entgiftung von Bakterien: A. SIMONINI (*C.-B. Bakteriol.* [I] **75**, 398; *Chem. Ztg.* **39**, (1915) II, 439). — Die Atmung von Bacillus subtilis wird durch sehr verd. $La(NO_3)_3$-Lsg. beschleunigt, durch weniger verd. verlangsamt. M. M. BROOKS (*J. Gen. Physiol.* **3**, 337; *C.-B.* **1921**, I, 794). Das Wachstum von Aspergillus fumigatus wird durch sehr verd. Lsgg. von Nd, Y, Er (1 : 5000), Th, Pr und La (1 : 10000) befördert. A. SARTORY u. P. BAILLY (*Compt. rend. Biol.* **84**, 361; *C.-B.* **1921**, III, 114). $La_2(SO_4)_3$ wirkt auf dieses Wachstum nicht so ungünstig wie $Th(SO_4)_2$. A. SARTORY u. P. BAILLY (*Compt. rend. Biol.* **86**, (1922) 601). Die wss. Lsg. von Aspergillus fumigatus wird durch die Lsgg. von La, Y, Er, Nd, Pr nicht gefällt (Unterschied von Th). A. SARTORY u. P. BAILLY (*Compt. rend.* **172**, (1921) 1257). Dysenteriebazillen werden durch $La_2(SO_4)_3$ weniger virulent und toxisch als durch $Y_2(SO_4)_3$ und $Er_2(SO_4)_3$. Die baktericide und antiseptische Wrkg. des ersteren ist aber schwächer als die der letzteren. A. FROUIN u. A. MOUSSALI (*Compt. rend. Biol.* **82**, (1919) 973). — Das Wachstum des Tuberkelbazillus wird bei neutraler Rk. des Nährbodens gefördert, bei nicht neutraler gehemmt. A. FROUIN u. M. GUILLAUMIE (*Compt. rend. Biol.* **89**, 382; *C.-B.* **1923**, III, 1494). [S. a. Y-Verbb. in VI, 2.]. Es wird verhindert durch $2^0/_{00}$ige Lsgg. der Sulfate des La, Y, Yb, durch $5^0/_{00}$ige der Sulfate des Er und Di, durch über $20^0/_{00}$ige von Cerchlorid. A. LUMIÈRE u. J. CHEVROTIN (*Bull. gén. Thérap.* **165**, 959; *Chem. Ztg* **37**, (1913) II, 693). Durch mehr als $^1/_{40000}$ T. $Ce_2(SO_4)_3$ im zuckerhaltigen Nährboden wird das Wachstum gehindert. A. FROUIN (*Compt. rend. Biol.* **83**, (1920) 756). Der Gehalt des Tuberkelbazillus an Fett und Wachs wird namentlich im Anfang kleiner, wenn der Nährboden Salze des La, Ce, Pr, Nd enthält. A. FROUIN (*Compt. rend.* **170**, (1920) 1471).

Auf das Gedeihen der Pflanzen wirken die Lsgg. der Ceritsalze im allgemeinen vorteilhaft. — Lsgg. der Carbonate mit etwa 0.01 % Ce oder La begünstigen das Wachstum der Wurzeln bei Hyazinthen; solche von Y nicht. Die von La verlängern den Blütenstiel. Die von Ce und La steigern die Zellteilung und die regelmäßige Anordnung der Zellen; die von Y wirken umgekehrt. W. H. EVANS (*Biochem. J.* **7**, (1913) 349; *C.-B.* **1914**, I, 556). Entw. von Mais in u. a. Ce enthaltender Nährlsg.: P. MAZÉ (*Compt. rend.* **160**, (1915) 211). — 2 %ige $DiCl_3$-Lsg. hemmt nach Unterss. im Schmittschen Laboratorium in Wiesbaden (1898) etwas die Entw. von Schimmelpilzen und Hefe. C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **39**, (1915) 895). — Die Wrkg. von *Perocid* (mit 53.03 % Ceritoxyden, 42.21 SO_4, 0.47 Unl. in W.; roh mit 42.42, 37.34, 14.67) gegen Peronospora (Blattfallkrank-

heit des Weinstocks) ist schwächer als die der Kupferkalkbrühen. K. KORNAUTH u. A. WÖBER (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **19**, (1916) 425).

c) Verwendung der Metalle, ihrer Legierungen und Verbindungen.

c¹) *Übersichten.* — Besprechung sehr vieler Vorschläge bei C. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **36**, (1913) 120, 153, 189, 232) [im folgenden ebenso wenig berücksichtigt wie C. R. BÖHM (*Die Darstellung der seltenen Erden, Leipzig* **1905**, II, 429)]. Kürzere Angaben bei O. N. WITT (*Chem. Ind.* **19**, (1896) 156); A. WAEGNER (*Chem. Ind.* **27**, (1904) 311); R. J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 653); A. FINDLAY (*New Statesmen*, 16. 9. **1916**; *Chem. N.* **114**, (1916) 155); Anonymus (*Chem. techn. Ind.* **1920**, Nr. 4, 5).

c²) In der *Metallindustrie.* — Zur Herst. pyrophorer Legierungen [s. S. 554]. H. KELLERMANN (*Die Ceritmet. u. ihre pyroph. Leg., Halle* **1912**). Die Metalle, ihre Legierungen mit Al oder Mg, Phosphide, Carbide zur Darst. anderer Metalle. R. ESCALES (*D. R.-P.* 145820, 19. 4. 1902). Ceritmischmetall statt Al beim Goldschmidt-Verf., W. MUTHMANN u. L. WEISS (*Ann.* **331**, (1904) 43), zur Red. von Elementen aus ihren Oxyden und Salzen. A. P. THOMPSON mit H. C. KREMERS (*Trans. Am. Eectrochem. Soc.* **47**, (1925) 345). Seine Verw. zur Red. von TiO_2 ist unrationell. R. VOGEL (*Ferrum* **14**, (1917) 177). — Al wird durch 0.2 % Ceritmetall im Gefüge sehr fein und dicht, erhält Glockenton, wird zäher und fester. W. BORCHERS u. O. BARTH (*D. R.-P.* 246484, 21. 10. 1911); O. BARTH (*Metall.* **9**, (1912) 275). [S. a. unter Ce und Al.] — W wird duktil durch Benutzung von R_2O_3 oder Salzen bei der Darst. E. BECKER (*Franz. P.* 453568; *Chem. Ztg.* **37**, (1913) II, 537). — Lagermetalle aus Pb, Sn, Sb erhalten kleine Zusätze seltener Erdmetalle. C. F. BEYER (*Engl. P.* 22199, 16. 11. 1894). — Zur Desoxd. von Gußeisen, Bronze, Cu dient Ce-Fe. Die mech. Eigenschaften werden bedeutend verbessert. Bis 0.5 % Ce geht nichts ins Gußeisen. A. HIRSCH (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **37**, (1920) 359). Ceritmischmetall zum Desoxd. bei der Erzeugung von Gußeisen, L. W. SPRING (*Foundry* **50**, (1922) 542), (*Ir. Age* **105**, (1920) 324), THOMPSON mit KREMERS; als Zusatz zu Fe-Al. CALORIZING CORP. OF AMERICA (*Engl. P.* 184840, 19. 4. 1921; *C.-B.* **1923**. II, 97). — Zur Fällung von Mesothorium 2. (besonders La und Nd). D. YOVANOVITCH (*Compt. rend.* **175**, (1922) 307).

c³) Für *Zünd- und Leuchtzwecke.* — Als pyrophore M. M. [s. dazu Abschnitt K, a³) und b²), S. 554 und 558]. Übersichten: W. DEDERICHS (*Pharm. Ztg.* **58**, (1913) 445; *Pharm. Post* **46**, (1913) 397); J. ESCARD (*Ind. chim.* **5**, (1918) 182); A. HIRSCH (*J. Ind. Eng. Chem.* **10**, (1918) 849); S. J. JOHNSTONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) R., 373); B. SIMMERSBACH (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 577); N. F. BUDGEN (*Chem. Trade J.* **75**, (1924) 761). Industrie in England, S. J. JOHNSTONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **35**, (1916) 811); in Amerika. A. HIRSCH (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 510).

1 kg Ceriteisen liefert etwa 5500 Zündplättchen von 5 mm Länge, von denen jedes wenigstens 900 mal benutzt werden kann, so daß es 5 Mill. Zündhölzer ersetzen kann (*Chem. Ztg.* **43** (1919) 703). Die Oberfläche wird lötbar, wenn in eine mit einem lötbaren Metall (Fe, Cu) eingepuderte Form gegossen wird. F. DEIMEL (*D. R.-P.* 343826, 5. 8. 1920). Zum Überziehen mit Al, Mg, Zn u. a. erhitzt man mit deren Pulvern oder ihren Gemengen unter den Schmp. Edelerdmetalle in geschlossenen Behältern unter ständiger Bewegung. Andere Stoffe (wie Kohle, Sand) können zugegen sein. E. MERCK (*D. R.-P.* 351750, 23. 8. 1921; *Engl. P.* 185082, 20. 12. 1921). Um zu vermeiden, daß die Oberfläche (durch Aufnahme von O aus der Luft bei höherer Temp.) unansehnlich wird, rauht man sie auf und schüttelt oder reibt bei gewöhnlicher Temp. mit dem fein gepulverten Überzugsmetall. CHEMISCHE FABR. KUNHEIM & Co. A.-G. (*D. R.-P.* 382294, 2. 2. 1922). — Dem Pulver oder Feilicht von Mg, Sb und Fe wird nur 1 % Ce zugesetzt, P. BARUSTA (*Franz. P.* 543268, 8. 11. 1921). — Zündvorrichtung: H. WUNDERLICH (*J. Gasbel.* **52**, (1909) 425). Ce-Fe-Abfälle werden auf Streifen aus Papier oder Papierleinwand geklebt, als Ersatz für Zündstein. K. ARNOLD (*D. R.-P.* 335642, 8. 7. 1919). — Die Metalle, ihre Gemische oder Legierungen mit Mg oder Al, ihre Phosphide oder Carbide dienen zur Herst. von Lichtpulvern für photographische, Signal- und Feuerwerkszwecke. B. ESCALES (*D. R.-P.* 142989, 20. 4. 1902). Langsam brennende Zeitlichtmischungen oder Leuchtsätze bestehen aus einem Gemenge von R_2O_3 oder den reduzierbaren Erdsalzen mit mindestens dem dreifachen Äq. Mg (auch Al, Ca, Ba, Sr). C. BETHGE (*D. R.-P.* 222834, 17. 8. 1906).

Als Zusatz zu Bogenlichtelektroden [s. a. im Abschnitt M¹, d¹), S. 617] sind geeignet die Oxyde, namentlich Y_2O_3 (bei Magnetitelektroden), B. MONASCH (*J. Gasbel.* **53**,

(1910) 1122); die Ceritwolframate und -molybdate, GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 216 800, 6. 10. 1908); die Fluoride, GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 254 466, (1910); 310 305, 17. 5. 1914), die zu 33 % oder mehr aus YFl_3 bestehen, neben $CaFl_2$ oder Lithopon, W. R. MOTT für NATIONAL CARBON Co. (*Am. P.* 1 289 514, 28. 1. 1916; 1 239 810 (1916); zusammen mit $TiFl_4$. ALLGEM. ELEKTRIZ.-GES. (*D. R.-P.* 251 837, 6. 7. 1911; 281 512 (1913).

Für Glühlichtkörper, namentlich Ceritverbb. — Über die Bedeutung im gewöhnlichen Gasglühlichtstrumpf s. S. 97 u. Nachträge. Zusammenfassendes: E. STERN (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 806; *Fortschr. Chemie, Physik u. phys. Chem.* **3**, 233). Wiedergewinnung der seltenen Erdverbb.: P. LAMBERT (*Rev. Chim. ind.* **28**, (1919) 178). — Seltene Erden vereinigen sich beim Glühen mit MgO oder namentlich ZrO_2 zu Körpern, die ein großes Lichtemissionsvermögen haben und sehr glühbeständig sind. Man nimmt z. B. für weißes Licht 50 ZrO_2, 50 La_2O_3; oder 60 ZrO_2, 30 La_2O_3, 10 Y_2O_3; oder 60 MgO, 20 La_2O_3, 20 Y_2O_3. Etwas Di macht gelblich, etwas Er grünlich. Mit den Nitraten oder andern Salzen wird ein Gewebe getränkt und vor dem Gebrauch verascht. AUER VON WELSBACH (*D. R.-P.* 39 162, 23. 9. 1885). Die seltenen Erden werden auf dem Gewebe durch Fällungsmittel fixiert. CEROFIRM-GES. M. B. H. (*D. R.-P.* 269 643, 8. 6. 1910). Ihr Skelett erhält eine Seele aus einem Stromleiter erster Klasse. J. FR. RAHTJEN (*D. R.-P.* 308 036, 30. 11. 1913; *Zus.-P.* 321 304, 30. 4. 1914; *Z. angew. Chem.* **31**, (1918) 324). — Verw. für Glühkörper, die durch Kathodenstrahlen zum Leuchten gebracht werden. J. PULNY (*Österr. P. Aufgebot* 6853 (1911); *Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 402).

In Erdalkaliphosphoren als wirksame Bestandteile. R. TOMASCHEK (*Ann. Phys.* [4] **75**, (1924) 109, 561; *C.-B.* **1924**, II, 2121; **1925**, I, 469).

c[4]) In der *Keramik und verwandten Industrien.* — Gläser, die vor Wärme- und ultravioletten Strahlen schützen, ergeben Ce-Verbb. im Fluß (*Chem. Age* **1921**, 332). — Weißemail, das an Fe haftet, erhält man, wenn man das NiO oder CoO durch Ce-Verbb. ersetzt, zweckmäßig $Ce_2O_3(CeO_2)$, einzeln oder im Gemenge mit andern Verbb., namentlich der seltenen Erdmetalle. VER. CHEM. FABR. LANDAU, KREIDL, HELLER & Co. (*D. R.-P.* 282 348, 10. 8. 1912); H. S. COOPER für KEMET LABORATORIES Co. (*Am. P.* 1 510 829, 11. 1. 1921). — Als feuerfeste Stoffe in el. Öfen verdienen die Oxyde Beachtung. R. C. PURDY (*Am. Chem. Soc.*; *Chem. Met. Engng.* **21**, (1919) 290). S. a. H. SACHSE (*Tonind. Z.* **44**, (1920) 1096). Als Isolatoren auch bei hoher Temp. sind La_2O_3, Di_2O_3, ThO_2 und ZrO_2 geeignet. Man preßt z. B. fein gepulvertes geglühtes La_2O_3 mit lufttrocknem $LaPO_4$ und 6 bis 12 % gallertartigem $La(OH)_3$ in einer Metallform unter hohem Druck und trocknet an der Luft. Erhitzen über Seger-Kegel 20 schädigt nicht. CH. R. HARDING (*Am. P.* 1 296 076; *Chem. Met. Engng.* **21**, (1919) 439). Zur Herst. feuerfester Geräte preßt man die mit W. angemachte R_2O_3-Paste und brennt bei hoher Temp. O. KNÖFLER & Co. (*D. R.-P.* 285 934, 22. 1. 1913). Die Geräte werden dann mit Glasuren aus ThO_2 und ZrO_2 mit andern Oxyden (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2) überzogen (*Zus.-P.* 287 276, 24. 1. 1913). Man verdichtet die Oxyde allein durch hohen mech. Druck, mahlt fein, rührt mit W., A. o. dgl. an, gießt in Formen und brennt bei hoher Temp. (*Zus.-P.* 287 554, 29. 11. 1913). Für dünnwandige Gegenstände. E. PODSZUS (*D. R.-P.* 294 796, 18. 5. 1911). Y_2O_3 als Zusatz der M. für ZrO_2-Gefäße. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 73). — Wasserdichter Zement erhält einen Zusatz der in W. l. Verbb. $R_2(SO_4)_3$ oder RCl_3. W. GIESE (*D. R.-P.* 299 308, 22. 9. 1916). — Für Zahnzemente. E. STERN (*D. R.-P. Anm. St.* 17 250 (1912); *Z. angew. Chem.* **27**, (1914) *Ref.*, 679). — Für Glas- und Porzellanfarben. In der Glasmalerei eignet sich Nd_2O_3 (mit schwacher Beimengung von Phosphat) für helle oder rosige Unterglasur-Hautfarben. Sie können später mit CeO_2 übermalt werden. VON OEFELE (*Pharm. C.-H.* **61**, (1920) 129). Als Scharffeuerfarben für Hartporzellan eignen sich (nach Ausscheidung der schwierig darzustellenden und wenig färbenden Verbb. des Sm, Er, Tb, Ho) die Verbb. des Nd, Pr und $Ce^{....}$. Die Oxyde und Silikate schmelzen zu schwer. Niedriger liegt der Schmp. der bei den hohen Tempp. noch beständigen Phosphate. Das farblose La_2O_3 kann zum Schönen der Farben das ZnO ersetzen. H. HERAMHOF (*Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**); W. MUTHMANN, L. WEISS u. H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 146).

c[5]) *In andern Industrien.* — Als Katalysatoren oder deren Bestandteile. S. unter M[2], a) [S. 631.] — Als Diaphragmenbildner bei der elektrol. Darst. von Hypochlorit und Chlorat dienen die Chloride des La, Y, Er und namentlich Ce. ZENTRALSTELLE FÜR WISSENSCH.-TECHN. UNTERSS. (*D. R.-P.* 235 706, 5. 6. 1910; *Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 262).

In el. Sammlern besteht die positive M. aus abwechselnden Lagen von Nickelflocken und einer Ce-Verb. (Oxydgemisch), die durch Fällen des Sulfats mit NaOH, Weißglühen in H und Erkaltenlassen darin erhalten wird. TH. A. EDISON für EDISON STORAGE BATTERY CO. (*Am. P.* 1167485; *Met. Chem. Engng.* **14**, (1916) 283). — Cl oder HCl neben NH_3 wird erhalten durch Erhitzen von NH_4Cl mit Oxyden (z. B. CeO_2 auf 100° bis 350°), Überleiten von Luft oder Dampf bei höherer Temp. (450° bis 500°), Erhitzen des entstandenen Oxychlorids (1 Mol. $CeOCl_2$) mit NH_4Cl (2 Mol.), Zers. durch Luft oder Dampf usf. N. L. GR. WHITEHOUSE (*D. R.-P.* 202350, 27. 7. 1907).

Bei der Reinigung des Leuchtgases von S dient $Ce(OH)_3$ (oder $Th(OH)_4$, $Zr(OH)_4$) als Zusatz zu $Fe(OH)_3$. E. K. RIDEAL u. H. S. TAYLOR (*Engl. P.* 130654, 2. 3. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* **38** (1919) A., 710). — Die Formiate sind zur Darst. von Formaldehyd, Methylalkohol, Ameisensäuremethylester und Aceton geeignet. K. HOFMANN (*D. R.-P.* 316216, 24. 1. 1917). — Chinolin aus Anilin, Glycerin und H_2SO_4 durch Ceritoxyde oder -sulfate. B. M. MARGOSCHES (*J. prakt. Chem.* [2] **70**, (1904) 129). — Farben: Braune Erdfarben verschiedener Tönung liefern die Oxydgemische aus Monazitsand, Pr_4O_7, Ceritoxyde. CHEM. FABR. RUMMELSBURG (*D. R.-P.* 117665, 31. 3. 1900; *C.-B.* **1901**, I, 488). Die Gelbfärbung durch Ceritperoxyde ist unansehnlich und wenig seifenecht. A. WAEGNER u. A. MÜLLER (*Z. Farben- u. Textilchem.* **2**, (1903) 290). Von org. Farbstoffen werden mit Hilfe von Ce oder Ce-Verbb. die verschiedensten wasserl. Verbb. dargestellt. GES. F. CHEM. IND. (*Franz. P.* 483248 u. 483249 (1915); *Chem. Ztg.* **43**, (1919) II, 108). — Zum Wasserdichtmachen werden Gewebe mit Lsgg. der Salze in Kohlenwasserstoffen, auch zuerst mit Seifenlsg. getränkt. F. S. BENNET für C. B. WHITE (*Engl. P.* 208142, 29. 11. 1923). — Als Beizen beim Färben sind die seltenen Erden geeignet. CH. BASKERVILLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 104). Sie machen die Färbungen waschecht, die meisten wenig säureecht. WAEGNER u. MÜLLER. — Zum Beschweren von Seide dienen die Cerithydroxyde, LANDAU & CO. u. I. KREIDL (*D. R.-P.* 258638, 1. 5. 1910; *Zus.-P.* 281571, 5. 11. 1911), erhalten durch Einw. von verd. NH_3-Gas auf die mit den Salzen getränkte Faser, GES. F. VERWERTUNG CHEM. PRODD. (*D. R.-P.* 373771, 7. 7. 1917); Gemenge von verhältnismäßig wenig Salzen des Sn mit denen des Ce, La, Di. E. STERN (*D. R.-P.* 336332, 13. 12. 1912; *Zus.-P.* 337182, 14. 1. 1913; *Z. angew. Chem.* **27**, (1914) 499). — Zum Gerben verdient Ceritsulfat Beachtung. Es wirkt hauptsächlich durch den Gehalt an Ce^{IV}; 3% CeO_2 genügen. Auch $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Ce(NO_3)_3$, $La(NO_3)_3$ und $Di(NO_3)_3$ sind verwendbar. F. GARELLI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 532). — Als Trockner für Öle sind Ce^{III}-Salze der Fettsäuren geeignet. Die Wrkg. von Cero-α-Elaeostearat läßt sich darstellen durch: $CeX_3 \rightarrow CeO_2X_6 \rightarrow Ce_2O(XO_3)_6$ + trocknendes Öl $\rightarrow CeX_3$ + oxydiertes Öl. R. S. MORRELL (*J. Chem. Soc.* **113**, (1918) 116). — Treibmittel und Sprengstoffe werden mit Nitraten oder NH_4-Doppelnitraten, auch von Ce^{IV}, versetzt. K. SCHWAB (*D. R.-P.* 300727, 19. 3. 1915).

c[6]) *In der Heilkunde und Landwirtschaft.* — Für die Therapie [vgl. S. 642 ff.] haben Ceritsalze, besonders $Di_2(SO_4)_3$, namentlich in Frankreich, steigende Beachtung gef. E. MERCK (*J. B. über Neuerschein. auf den Gebieten der Pharmakotherapie u. Pharmazie* **35**, (1921) 394). S. a. dessen andere *J. B. B.*, sowie E. MERCK (*Salze der seltenen Erden, Wissensch. Abh. Nr.* **35**, (1922)); ferner die zusammenfassenden Besprechungen von C. R. BÖHM (*Z. angew. Chem.* **28**, (1915) 333, 346; *Chem. Ztg.* **39**, (1915) 875, 895). La und Ce in Agarnährböden: A. SIMONINI (*C.-B. Bakteriol.* [I] **74**, (1914) 343; **75**, (1915) 398). — Ce-Salze sind schwach antiseptisch wirkende Adstringenzien und Sedativa bei Husten usw. S. HARA (*Arch. exp. Path.* **100**, (1923) 217). Sie hemmen bei intravenöser Applikation die Erregung des Brechzentrums mit Sicherheit. R. UMEZAWA (*Z. ges. exp. Med.* **44**, (1925) 404). Die Veröffentlichung enthält Unrichtigkeiten. JOACHIMOGLU (*Z. ges. exp. Med.* **45**, (1925) 743). In W. l. Ce-Protein-Verbb. (8 bis 9% Ce) werden medizinisch benutzt. CHEM. FABRIK AUF ACTIEN, vorm. E. SCHERING (*D. R.-P.* 227322, 31. 1. 1909). — $Ce(C_2O_4)_2$ wird als Heilmittel besonders bei Krankheit infolge Schwangerschaft, auch bei chronischer Diarrhöe, Hysterie, Epilepsis und Migräne angewendet. G. T. MORGAN u. E. CAHEN (*Pharm. J.* **78**, {[4] **24**} (1907) 428). Gegen infektiöse Frauenkrankheiten und Geschwülste ist wirksam das *Introcid* (eine Ce und J enthaltende Lsg.). C. LEWIN (*Med. Klinik* **1924**, 1317); ERFURTH (*Therapie d. Ggw.* **65**, (1924) 539). Bei oberflächlichen Hautaffektionen dient *Zergalin* (basische Gallate). E. RIESS (*Med. Klinik* **1921**, 563). Lepra wurde mit wechselndem Erfolge behandelt mit *Pelospanines* (einem Gemenge der Sulfate von La, Ce, Nd, Sm) und

mit *Geodyl* (org. Ceritsalzen). NOEL (*Ann. Dermat. et de Syphiligr.* **1922**, 475; *Presse médic.* **1923**, 759) bei E. MERCK (*J. B. Neuer.* **36**, (1922) 382). Auf chronische Lungentuberkulose wirken 2 % ige Lsgg. der Sulfate von Nd, Pr und Sm günstig. H. GRENET u. H. DROUIN (*Scalpel* **73**, (1920) 517; *C.-B.* **1921**, I, 258). [Vgl. a. GRENET, DROUIN u. LEVENT; SAUVÉ u. FLANDRIN; GRENET u. DROUIN; PARISOT, JAQUES u. MARIOT; G. PORTMANN bei E. MERCK (*J. B. Neuer.* **35**, (1921) 395; **36**, (1922) 382).] *Geodyl* wirkt günstig gegen Lungen- und Bauchfelltuberkulose, Gesichtslupus. DEROUNAUX u. DACQ (*Ann. soc. méd.-chir. Liège* **16**, (1921) 365). 1 % ige Lsgg. heilen bei Injektion mit Bi subnitricum Nagana (Tsetsekrankheit) (bei Mäusen). A. FROUIN u. M. GUILLAUMIE (*Compt. rend. soc. Biol.* **85**, (1921) 446). Als Heilmittel für die Ruhr. A. FROUIN u. A. MOUSSALI (*Compt. rend. soc. Biol.* **82**, (1919) 973). *Verchon* (Chinolinchlorhydrat-Verb. des Ce) hemmt in 0.2 bis 0.5 %ig. Lsg. die Entw. von Bakterien, besonders Staphylokokken, tötet sie in 5 bis 30 %ig. Lsg. sofort ab. F. KRECHEL (*D. Med. Wchschr.* **51**, (1925) 235).

Ceritsulfate *(Perocid)* gegen Peronospora, KORNAUTH u. WÖBER [S. 643], F. MACH u. P. LEDERLE (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 117); W. KOTTE (*C.-B. Bakteriol.* [II] **61**, (1924) 367); im Gemenge mit $FeSO_4$ als Samenbeize. A. WÖBER (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **20**, (1917) 500).

c[7]) *Im Laboratorium.* — Spektralapp. können geeicht werden durch die auf Porzellan eingebrannten Phosphate. H. HERAMHOF (*Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905**); W. MUTHMANN, L. WEISS u. H. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 173). — Ultraviolette Strahlen werden sichtbar durch die von den Oxyden des Sc, La, Gd, Sm erzeugte Lumineszenz. O. VOGEL (*D. R.-P.* 221 489, 4. 3. 1909). — Membranen können durch Ce^{III}- und La^{III}-Salz positiv aufgeladen werden. Die Verbb. verzögern die Diffusion etwas. T. HAMBURGER (*Z. physik. Chem.* **92**, 385; *C.-B.* **1917**, II, 792). — Bei anal. Arbeiten. CeO_2-Asbest als Kontaktstoff bei der org. Verbrennung. J. BEKK (*Ber.* **46**, 2574; *C.-B.* **1913**, II, 1514); M. REIMER (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1636; *C.-B.* **1915**, II, 628). Ceritoxyde zur Beschleunigung der Kjeldahlisation von Koks. B. M. MARGOSCHES u. A. LANG (*Chem. Ztg.* **39**, (1915) 673). Ce^{IV}-Salze zur gasometrischen Best. von N_3H. F. SOMMER u. H. PINCAS (*Ber.* **48**, (1915) 1963).

Ergänzungen und Berichtigungen.

ZIRKONIUM.

Literatur. — Auf S. 1 ist sinngemäß zu ändern und einzufügen:

PAJKULL, E. R., *Övfers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **30**, (1873) Nr, 6, 21 [I]; **35**, (1878) Nr. 7, 53 [II].

BAILEY, G. H., *Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 74.

CHAUVENET, E., *Compt. rend.* **152**. (1911) 87 [I]; **154**, (1912) 821, 1234 [II]; **158**, (1914) 128 [V]; **164**, (1917) 630, 727, 816, 864, 946 [VI]; **165**, (1917) 25 [VII]; **167**, (1918) 24, 126 [VIII]; — *Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 437 [I[a]]; [8] **28**, (1913) 536 [III]; [9] **13**, (1920) 59 [IX]; — *Bull. soc. chim.* [4] **13**, (1913) 454 [IV]. — Auch mit Mitarbeitern [s. im Text].

WEDEKIND, E., *Edelerd.* **2**, (1920) 17, 27. Übersicht über Darst., Eigenschaften, Verw. des Zr.

MARDEN, J. W., u. M. N. RICH. *Investigations of Zr with especial reference to the metal and oxide* [mit ausführlicher Bibliographie], *Bull.* **186**, Dept. of the Interior, Bur. of Mines, Washington 1921 [I]. — Auszug: *Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 643, 651 [II].

VENABLE, F. P., *Zirconium and its compounds* (Am. Chem. Soc. Monogr. Series **1922**).

A. Geschichte. — Zu S. 2, Ende des 1. Absatzes. — Das gewöhnliche Zr enthält (wahrscheinlich wenigstens 0.01 bis 0.1 %) *Hafnium* (Element 72). D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Nat.* **111**, (1923) 78).

B. Vorkommen. — Auf S. 2 in den 2. Absatz einfügen: — Bei der ersten Phasenverteilung des Erdballs ging Zr (lithophiles Element) in Silikatschmelzen; bei der magmatischen Entwicklung reicherte es sich in den Restkristt. an. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Krist.* **1923**, *Nr.* 3, 5, 11, 13; **1924**, *Nr.* 4, 18). Mineralien kommen in den quarzführenden Pegmatiten des nördlichen Wisconsin vor. S. WEIDMAN u. V. LENHER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **23**, (1907) 287). Zr findet sich hauptsächlich im Caldas-Bezirk, Brasilien, als Gemenge von Brazilit, Zirkon und einem unbenannten Silikat mit etwa 75 % ZrO_2, ll. in HFl. H. C. MEYER (*Ceram. Soc., Refract. Sect.*, 18. 10. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 698). In Brasilien, Norwegen, auf Ceylon, in geringen Mengen als Orthosilikat überall. J. GARÇON (*Bull. soc. d'encourag.* **131**, (1919) I, 148). Fundstätten in Amerika: MARDEN u. RICH (I, 5). — Die techn. wichtigsten Mineralien sind Zirkon, Baddeleyit (Brazilit), Zirkit und Zirkonfavas. — Hauptsächlich als $ZrSiO_4$ in den Edelsteinseifen von Ceylon, in Syeniten des südlichen Norwegens, im Ural, in Kanada und Südamerika. Untergeordnete Bedeutung haben Hiortdahlit, Katapleït und Låvenit, Rosenbuschit, Wöhlerit, Eudialyt, Eukolit, Mosandrit und Johnstrupit; ferner Eruptivgesteine. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 178). — Zr-Mineralien enthalten Si, Fe, Al, Ti, Ca, Mg, Na, K; oft Th, Ce, Sm, Y, U, Mn und P; auch Ta, Er, Di, Be, Sc, Pb, Cu, Bi, Co, Zn, Li. G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1439). — Die großenteils metamikt umgelagerten natürlichen Silikate Alvit und Malakon enthalten *Hafnium*. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Saertryk Norsk Geol. Tidsskr.* **7**, 61; *C.-B.* **1923**, I, 1006). In Baddeleyit, Malakon und Zirkon steigt der Gehalt an Hf [s. a. dieses] mit dem an Ytteritelementen. E. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **178**, (1924) 265). Die Radioaktivität der Zr-Mineralien ist dem Hf-Gehalt etwa proportional. G. v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 3218). Ob Zirkon vom Vesuv Hf aufweist, ist zweifelhaft. A. PIUTTI (*Atti Napoli* [3] **30**, (1924) 122).

a) *Spezielle Zirkonmineralien.* — In die alphabetische Liste auf S. 2 und 3 [die Grenzen gegenüber b) sind zuweilen schwierig zu ziehen] ist entsprechend einzufügen oder in ihr zu ändern:

Alvit. 41.92 % ZrO_2. S. Bedr-Chan (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 304).

Baddeleyit. Ceylon, D. 5.29, mit 97.22 % ZrO_2. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1920**, 267). Ceylon und Brasilien, 64 bis 94 % ZrO_2. Garçon. — *Beccarit* lies statt Beuarit. — *Brazilit,* eine Art Baddeleyit.

Chalkolamprit. Im wesentlichen Calciumfluorniobsilikat. Narsarsuk, Süd-Grönland. Mauzelius [nicht Manzelius] bei G. Flink (*Meddelelser om Grönland* **24**. (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 679). — *Cyrtolit* [nicht Cyitholit]. Hillebrand (*Proc. Colorado Scient. Soc.* **3**, (1888) I, 44).

Endeiolith, im wesentlichen Calciumoxyniobsilikat. Narsarsuk, Süd-Grönland. 3.78 % ZrO_2. Mauzelius bei Flink. [S. a. unter Nb, Si, Ca im Nachtrage.] — *Eudialyt.* Gehalt an ZrO_2 [nach der Zusammenstellung bei C. R. Böhm (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 328)] in den Proben aus: Arkansas (D. 2.81) 11.45 bis 11.62, Genth (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **41**, (1891) 397; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 411); Grönland (D. 3.32) 20.00, Trommsdorff (*Crell. Ann.* **1801**, I, 433); (D. 3.83) 11.00, Gruner (*Gilb.* **13**, (1803) 497); 15.44 bis 16.88, Rammelsberg (*Pogg.* **63**, (1844) 145); (D. 2.91) 15.60, Damour (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1197; *Phil. Mag.* [4] **13**, (1857) 391); (D. 2.85) 14.49, Lorenzen (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 609); (D. 2.93) 14.01 bis 14.28 (5 Analysen). Rammelsberg (*Z. Kryst.* **13**, (1888) 636). [Näheres unter Zr, Si, Ca.] — *Eukolit* [so lies statt Enkolit auf S 2] mit 12.51 bis 15.81 % ZrO_2. Von Ampasibitika (Madagaskar), 16.4 % ZrO_2. A. Lacroix (*Compt. rend.* **161**, (1915) 253). [Näheres s. im Nachtrag zu Zr, Si, Ca.]

Favas, s. Zirkonfavas.

Guarinit. Dasselbe wie Hiortdahlit.

Hiortdahlit. 21 bis 22 % ZrO_2. Ph. E. Browning (*Introd. to the rarer elements, New York* **1904**). Von Mte. Somma, D. 3.196, 19.70 % ZrO_2. G. T. Prior bei F. Zambonini (*Miner. Mag.* **15**, (1910) 247; *N. Jahrb. Miner.* **1910**, II, 187). [S. a. Nachtrag Zr, Si, Ca.]

Katapleït. Mit 31.82 bis 32.18 % ZrO_2. Weibull (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 509). [S. a. S. 59.]

Låvenit. Auch in nephelinreichen Phonolithen von Haute-Loire und von Lardeyrols (Ardennen). Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, (1891) 15). Auf der Azoren-Insel Sao Miguel. Osann (*N. Jahrb. Miner.* **1888**, I, 117). Auf den Los-Inseln. Gürich (*Z. d. Geol. Ges.* **39**, (1887) 101). Auf Ischias. Rosenbusch. In den Nephelinsyeniten der Serra de Tinguá, Provinz Rio de Janeiro. Graeff (*N. Jahrb. Miner.* **1887**, I, 122; II, 247; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 295; **15**, (1889) 638). [S. a. S. 333.] 28 bis 32 % ZrO_2. Browning. — *Loranskit.* [S. a. unter Y, Zr, Ta.] Aus Impilaks bei Pitkäranta am Ladogasee, Finnland, D. 4.162, mit 20 % ZrO_2. P. Nikolajew (*Verh. russ. miner. Ges.* [II] **35**, (1897), *Protokolle,* 11; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 505). — *Lorenzenit.* Narsarsuk im Tunugdliarfik-Fjord (Südgrönland). $Na_2O,2(Ti,Zr)O_2,2SiO_2$. G. Flink (*Medd. Grön.* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 671).

Malakon. $ZrSiO_4,nH_2O$. [Weiteres S. 58 und Nachträge.] F. Zambonini (*Atti Napoli*; *N. Jahrb. Miner.* **1910**, I, 177). 60.5 % ZrO_2. A. C. Cunning (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 350). Aus Björkboda, 57.42 % ZrO_2. A. E. Nordenskjöld (*Pogg.* **122**, (1864) 615). Aus der Umgegend von Dresden, 53.54 ZrO_2. Zschau bei R. Beck (*Geol. Spezialkarte des Königreichs Sachsen. Sektion Dresden; C.-B.* **1895**, I, 809). Aus dem Ägirinpegmatit des Ilmengebirges, 65.67 ZrO_2. Silbermüntz. In den Pegmatiten Madagaskars häufig aus Zirkon umgewandelt. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 200).

Naëgit. Von Naëgi, Prov. Mino, D. 4.1, 53.03 ZrO_2. Y. Shibata u. K. Kimuera (*Japan J. Chem.* **2**, (1923) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 165). [S. a. unter Zr und Si.]

Oliveirait. $3ZrO_2,2TiO_2,2H_2O$. Durch Zers. von Euxenit. Caldas, Espirito Santo, Fazenda Santa Clare bei Pomba (Minas Geraes, Brasilien). T. H. Lee (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **47**, (1919) 126). [S. a. unter Zr und Ti.] — *Orvillit.* $8ZrO_2,6SiO_2,5H_2O$. Caldas. Lee. [S. unter Zr und Si.]

Polymignit. J. Berzelius (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1824) 338; *Pogg.* **3**, (1825) 210); G. P. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **2**, (1908) 89). [Näheres S. 55 und unter Y, Di, Ce, La, Ta, Nb, Zr.]

Uhligit. Vom Ufer des Magadsees, Ostafrika, 21.95 % ZrO_2. O. Hauser (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 340). [Näheres Nachträge zu S. 55.]

Wöhlerit [s. a. S. 196, 275], aus Norwegen mit 18.25 % ZrO_2. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 903; *Z. Kryst.* **51**, (1913) 99).

Zirkelit [s. a. S. 55 und Nachträge]. 25 bis 53 % ZrO_2. BROWNING. Aus den Provinzen Walaweduwa und Sabaragamuwa (Ceylon), mit 30.73, 32.56, 34.19, 32.64 und 35.27 % ZrO_2, G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* **16**, (1913) 309; *N. Jahrb. Miner.* **1914**, II, 189); Sabaragamuwa, 32 15 [neben viel seltenen Erden, s. S. 369 und 376]. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 103). — *Zirkit*. Schwankendes Gemenge von Baddeleyit und Zirkon, wichtiges brasilianisches Mineral; im Mittel 85 % ZrO_2,8SiO_2, L. ANDRIEUX (*Ind. chim.* **8**, (1921) 478), daneben Al, Mn^{IV}, Fe^{III}, Ceritoxyde, P_2O_5, wenig TiO_2 und H_2O. [S. a. Zirkonfavas.] — *Zirkon*. In großer Menge in Südamerika und Mexiko, R. E. KIRCHNER (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 380); im Pegmatit von Ampangabé bei Miandrarivo (Madagaskar), A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 180) [s. a. Malakon]; in Flußsanden der nördlichen Gebiete von Neu-Südwales, D. A. PORTER (*Proc. Soc. New South Wales* **1888**, 78; *N. Jahrb. Miner.* **1890**, II, 206); im Rückstand des roten Carnallits vom Berlepschschacht in Staßfurt. O. MÜGGE (*6. deutscher Kalitag*; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 727; *Kali* **7**, (1913) 1). [S. a. S. 57 und Nachträge.] — *Zirkonfavas*, ein aus Zirkit (73 bis 85 % ZrO_2) entstandenes, an ZrO_2 (90 bis 93 %) angereichertes Geröll bei São Paulo (Brasilien), E. H. RODD (*J. Soc. Chem Ind.* **37**, (1918) R., 213); ebendaher, D. 4.816, mit 74.58 % ZrO_2, 21.87 SiO_2 u. a., Summe 99.06. SUNG SZE BIU (*Verss. zur anal. Best. von Zr und Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Hdschr. ohne Jahr], *Berlin* **1923** [?] 31). Die Favas aus den brasilianischen Diamantsanden (grau, D. 4.97 bis 5.1, Härte etwas unter 7; braun- bis grünlichschwarz, mikrokristsch., D. 5.408, etwas härter als Quarz) sind fast reines ZrO_2 (über 97 %), jedenfalls Zers.-Prodd. des Zirkons. E. HUSSAK (*Miner. Mitt.* [II] **18**, (1899) 334). Fast reines ZrO_2 in den Glaskopfarten. E. WEDEKIND (*Ber* **43**, (1910) 290).

b) *Sonstiges irdisches Vorkommen.* — So lies auf S. 3 im 3. Absatz v. u. und ergänze:

Die *Erdkruste* hat 0.03 % Zr, VERNADSKY, 0.0057 At.-%. A. E. FERSMANN (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 367).

281 Analysen von *Gesteinen* ergaben im Durchschnitt einen Gehalt von 0.026 % ZrO_2 (nicht verläßlicher Wert), F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 7); hunderte von Analysen im Mittel 0.015 %, in den Tonen etwas mehr. F. W. CLARKE u. G. STEIGER (*J. Wash. Acad.* **4**, (1914) 57). *Dünensand* der Niederlande enthält Zirkon (D. 4.4 bis 4.8, Härte 7 bis 8). J. M. RETGERS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **11**, (1892) 169).

Einzelne Mineralien:

Annerödit [s. unter Y, Nb, U], aus Anneröd, Moss, Norwegen, 1.97 % ZrO_2. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **5**, (1881) 354). — *Arrhenit.* Komplexes Mineral mit 3 bis 4 % ZrO_2. BROWNING. — *Astrophyllit*, aus Brevig, 4.97 % ZrO_2, E. PISANI (*Compt. rend.* **56**, (1863) 846); Eikaholmen (sehr rein) 3.65, H. BÄCKSTRÖM bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spezieller Teil*, 209); El Paso Co., Col., 2.20, G. A. KÖNIG u. H. BÜCKING (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 425); St. Peter Dome bei Pikes Peak, Col., 1.21. L. G. EAKINS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **90**; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **42**, (1891) 34); auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **419**, (1910) 299).

Beckelith [s. unter Di, Ce, La, Ca. Si], aus der Balka Wali-Tarana, 2.50 % ZrO_2. J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1904**, 485) — *Blomstrandin*, 1.33 % ZrO_2, BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Vitensk. Selsk. Skrifter* **106**, Nr. 6; *Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 457); von Miask, 0.50. O. HAUSER u. H. HERZFELD (*C.-B. Miner.* **1910**, 756).

Castelnaudit (ein Xenotim), aus Bahia, 7.40 % ZrO_2. DAMOUR (*Bull. géol.* [2] **13**, 542) bei C. R. BÖHM (*Chem. Ind.* **29**, (1906) 359). — *Cerhomilit.* Stockö, D. 3.388, [als Erdmannit bezeichnet], 2.14 % ZrO_2. ENGSTRÖM (*Untersökning af några mineral, Dissert., Upsala* **1877**, 28; *Z. Kryst.* **3**. (1879) 200). — Ein *Certitan-Mineral* aus Batum [s. a. S. 356, 370], D. 5.08, hat 11.67 % ZrO_2. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **28**, (1896) 345; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 513). — *Chromsande* von Cut Creek an der pacifischen Küste (Lagoonsande) enthalten 2 % Zirkon und Monazit. J. F. GRUGAN (*Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 79).

Erdmannit. Komplexe Silikate mit 0 bis 5 % ZrO_2. BROWNING. Aus Arö bei Brevig (Norwegen), D. 3 44, 5.44 % ZrO_2, J. A. MICHAELSON (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 109); aus Stokö, D. 3.03, 3.47 ZrO_2. DAMOUR bei A. DES CLOIZEAUX u. A. DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 405; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 225). [S. a. Cerhomilit.] — *Euxenit*, Ti-reicher aus Brevig, 2.83 % ZrO_2. K. A. HOFMANN (*Ber.* **43**, (1910) 2631). Typische Euxenite enthalten kein Zr. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Ber.* **43**, (1910) 1807).

Fergusonit, Terek (Kaukasus), D. 5.657, 1.06 % ZrO_2. G. P. TSCHERNIK (*Ann géol. minér. Russ.* **5**, (1902) 221; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 625).

Johnstrupit, 2.84 % ZrO_2. BÄCKSTRÖM.

Kalkspat, vom Boder bei Bell (Laacher Seegebiet), Zr-haltig. A. u. R. BRAUNS (*C.-B. Miner.* [A] **1925**, 97). — *Karyocerit*, von Aröscheeren bei Stocköe, D. 4.295, mit 0.47 % ZrO_2. CLEVE bei BRÖGGER [S. 360]. — *Knopit*, aus Långarsholm, D. 4.1101, 0.91 % ZrO_2. HOLMQUIST [S. 360].

Lithionglimmer, Tröstau (Fichtelgebirge), 0.33 % ZrO_2. F. VON SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* **1892**, II, 37).

Mariupolit, 1.7 bis 1.8 % $ZrSiO_4$ in den daran reichern Teilen. J. MOROCEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 207). — *Melanit*, Oberrothweil im Kaiserstuhl, 1.28 % ZrO_2. R. SOLTMANN (*Beiträge z. Kenntnis des chem. Verhaltens einiger natürl. Ti-Verbb.*, *Dissert.*, *Bern (München)* **1893**, 31; *Z. Kryst.* **18**, (1892) 628). — *Melanocerit*, Insel Kjeö bei Barkwik, D. 4.129, 0.46 % ZrO_2. CLEVE bei BRÖGGER [S. 361]. — *Monazit*, Carolina, 3.25 % ZrO_2, G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 243); aus der südlichen Serra dos Aymorés, Staat Espirito Santo (Brasilien), 5.74, F. FREISE (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 145); aus dem Sande des Richmondflusses, Australien, D. 5.224, gereinigt, 15.36 u. 15.44. J. C. H. MINGAYE (*Rep. Geol. Surv. N. S. Wales* **7**, (1903) 222; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 411). — 3.82 % ZrO_2 in einem dem *Mosandrit* sehr nahe stehenden Mineral aus Norwegen. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 903; *Z. Kryst.* **51**, (1913) 98).

Nivenit, aus Llano Co. (Texas), D. 8.29, 0.34 % ZrO_2. W. F. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **42**, (1891) 390). — *Nohlit*, Kongelf, Schweden, D. 5.04, 2.96 % ZrO_2. A. E. NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* **1**, 7; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 535). [Näheres unter Y, Nb, Ta.]

Pyrochlor. S. unter Di, Ce, La, Ta, Nb.

Riebeckit, El Paso, Col., 0.75 % ZrO_2, G. A. KÖNIG (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 431); Socotra, 4.70. A. SAUER (*Z. d. Geol. Ges.* **40**, (1888) 139). — *Rinkit*, Grönland, 6.51 % ZrO_2 CHRISTENSEN bei BÖGGILD [S. 365].

Samarskit. Aus Batum, 2.17 und 4.40 % ZrO_2. G. P. TSGHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 684; *Verh. russ. miner. Ges.* **41**, (1904) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 191; **1905**, I, 385). Colorado (Devils Head Mountain bei Pikes Peak) 2.29, 2.60, 3.10 (+ TiO_2) ZrO_2. W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **55**; *Proc. Colorado Sc. Soc.* **3**, (1888) 38; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 638). Norwegen, 0.62 und 0.79 ZrO_2. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegm.*, *Kristiania* **1906**, 142). Ural, 4.35 und 4.25 ZrO_2, FINKENER u. STEPHANS (*Pogg.* **118**, (1863) 479); 1.03, K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1894) 412; *Z. Kryst* **26**, (1896) 335); 4.35. E. DUBOIS (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **8**, (1905) 133). [Näheres unter Er, Y, Nd, Pr, Ce, La, Ta, Nb.] — *Sipylit*, Little Friar Mountain, Amherst County, North Carolina, D. 4.89, 2.09 % ZrO_2. W. G. BROWN bei J. W. MALLET (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **14**, (1877) 397; **22**, (1881) 52).

Thorianit, Ceylon [vgl. S. 77], D. 9.32, 3.58 (oder Spur) ZrO_2, G. S. BLAKE bei W. R. DUNSTAN (*Rep. Min. Surv. Ceylon* **1904**: *Nat.* **69**, (1904) 510; *Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, (1905) 253; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 319); 0.920 ZrO_2 und 0.15 $ZrSiO_4$, W. JAKOB u. ST. TOLLOCZKO (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1911**, 558); 0.15, 0.09, 0.09 ZrO_2. M. KOBAYASHI (*Sc. Rep. Tôhoku* **1**, 201; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, II, 12). — *Thorit*, Ceylon, D. 4.98, 2.23 % ZrO_2, BLAKE bei DUNSTAN; 3.92 %. FR. SODDY u. H. HYMAN (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 1402). — *Thortveitit*, Madagaskar, 8.4 % ZrO_2. CH. BOULANGER u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **174**, (1922) 1442). — *Tritomit*. Komplexe Silikate mit 1 bis 2 % ZrO_2. BROWNING. — *Tscheıckinit* [vgl. unter Di, Ce, La, Fe, Si, Ti, Ca]. Nelson Co. Virg., D. 4.4, 2.29 ZrO_2, R. C. PRICE (*Am. Chem. J.* **10**, (1888) 38); Sabaragamuwa (Ceylon), D. 4.68, 3.42. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad Pétersb.* **1913**, 365).

Uranpecherz, Marietta, Greenville Co., Süd-Carolina, 0.20 % ZrO_2. HILLEBRAND. [S. a. HILLEBRAND (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **38**, (1889) 329).]

Vietinghofit [s. unter Y, Nb, Fe, U], Baikalsee, 0.96 % ZrO_2. A. DAMOUR (*Bull. Acad. Pétersb.* **23**, (1877) 463).

Xenotim, Arendal (D. 4.49), 1.11 % ZrO_2, C. W. BLOMSTRAND (*Z. Kryst.* **15**, (1889) 102); Brindletown (North Carolina) ($D.^{24.3}$ 4.68), 1.95, ($D.^{24.4}$ 4.46), 2.19, L. G. EAKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **46**, (1893) 254) [auch bei F. W. CLARKE (*U. St. Geol Surv. Bull.* **419**, (1910) 302)]; Hvalö (D. 4.49), 0.76, BLOMSTRAND; größte Menge 2.72 % ZrO_2 in einem aus Idaho,

D. 4.615. G. P. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **42**, (1905) 9; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 375; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 68). [Im übrigen s. unter Er, Y, P; auch Castelnaudit.]

Yttergranat, Stokö, 3.07 % (Si, Zr)O_2. BERGEMANN (*Pogg.* **84**, (1851) 486). — *Yttrotantalit*, Berg in Råde, Norwegen, 0.57 % ZrO_2, BLOMSTRAND bei BRÖGGER (154); Hattevik, Dillingo, Norwegen, 0.46. BLOMSTRAND bei BRÖGGER.

Mit Nipponium [?] als Doppelsilikat neben Thorianit. M. OGAWA (*J. Sci. Coll. Tokio* **25**, (1908) Nr. 6; *J. Soc. Chem. Ind.* **27**, (1908) 1068; *Chem. N.* **98**, (1908) 261). 1.0 % ZrO_2 in einem Mineral der seltenen Erden und des Nb + Ta aus Espirito Santo (Brasilien). J. M. DE PADUA E CASTRO (*Rev. Chim.* **6**, 365; *J. Chem. Soc.* **100**, (1912) 735). — Über V. in andern Mineralien der seltenen Erden s. in VI, 2.

c) *Im Weltall.* — So lies auf S. 3, 2. Absatz v. u. und ergänze: — Zr findet sich in *Meteoriten* oder ihren Gemengteilen (Feldspat) nicht, während CLARKE 0.03 % ZrO_2 als mittleren Gehalt der Lithosphäre angibt. G. P. MERRILL (*Proc. Nat. Acad. Sci.* **1**, 429; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, I, 166). Zirkonkristalle im Meteoreisen von Rasgata (Columbien), E. COHEN (*Ann. Hofmus.* **9**, (1894) 112), von Toluca (Mexiko). H. LASPEYRES u. E. KAISER (*Niederrhein. Ges. Natur- u. Heilk.*, 12. 11. **1894**; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 489).

C. Darstellung. — Den letzten Absatz auf S. 3 lies folgendermaßen: — Über die Gewinnung der Ausgangsstoffe aus den Mineralien s. S. 12 ff. und Nachträge. — Das elementare Zr kann so gut wie rein nur in zusammenhängendem (kompaktem, regulinischem) Zustand erhalten werden. Das früher als krist. angesprochene ist eine Legierung mit Al. — Das Bestehen des graphitartigen (Red. von Natriumzirkonat mit Fe) ist mehr als zweifelhaft. Das amorphe ist mit schwankenden Mengen ZrO_2 verunreinigtes Gel. Es geht durch Erhitzen in der Leere in das metallische über, E. WEDEKIND mit S. J. LEWIS (*Ann.* **395**, (1913) 181, 191); leicht in Ggw. von Al im H-Vakuum. MARDEN u. RICH (I, 113). — Zusammenfassendes über die Darst. bei J. W. RICHARDS (*J. Ind. Eng. Chem.* **8**, (1916) 736; *Chem. N.* **116**, (1917) 163, 181); MARDEN u. RICH (I, 35, 80).

a) *Reduktion durch Aluminium.* — Zu S. 4, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Aus K_2ZrFl_6 und 80 % der ber. Menge Al erhält man zusammenhängendes Zr (über 1700° bei 1 mm) im Vakuum (Ofen von Arsem, Alundum-Tiegel), wenn jede Spur Feuchtigkeit und Luft durch völlig trocknen und reinen H verdrängt ist. Gef. 99.5 % Zr, 0.2 Fe und Si, kein Al. Bei Anw. der doppelten ber Menge Al wird etwas Al aufgenommen (98.9 % Zr). In Ggw. von O entsteht amorphes Zr mit 4 % ZrO_2. MARDEN u. RICH (I, 96; II, 643). Erhitzt man eine innige Mischung von 7.85 g K_2ZrFl_6 mit 1 g Al im evakuierten Fe-Rohr von außen 15 bis 20 Min. auf 1000° (Gebläseflamme), so erhält man hochproz. Zr, dessen Reinheit aber durch nachfolgendes Waschen mit W., verd. HCl, A. usw. auf 85 bis 90 % sinkt (durch Oxd.). Zweckmäßiger werden $AlFl_3$ und KFl im el. Vakuumofen verflüchtigt. Mit übsch. Al (1.5 g auf 10 g K_2ZrFl_6) erhält man in ihm bei allmählichem Erhitzen auf 600° und nach Beendigung der Rk. auf 1750° bis 2000° amorphes Zr von 90 bis 95 % (Rest ZrO_2). MARDEN u. RICH (I, 84). Aus Zirkon, NaFl, Kryolith und Al ist billig ein techn. amorphes Zr zu erhalten, das hauptsächlich mit amorphem Si, mit Fe, Ti und möglicherweise Al verunreinigt ist. Man schm. im dicht geschlossenen Fe-Tiegel unter NaCl rohes Mineral (auch Baddeleyit) mit NaFl in kleinem Übsch. und später mit Kryolith unter Zugabe von etwas mehr Al als zur Red. von K_2ZrFl_6, Na_2SiFl_6 und Na_2TiFl_6 nötig ist, läßt, wenn die Schmelze klar geworden ist, abkühlen, zieht mit W. und verd. HCl, die Hauptmenge des Si mit konz. NaOH-Lsg. aus, löst das $Zr(OH)_4$, das sich gebildet hat, in HCl (1 : 1), wäscht das 80 bis 90 %ige Zr, trocknet und befreit von den meisten Gasen im Hochvakuum unter allmählichem Erhitzen auf 200°. Auch Zirkit kann durch Al (ber. Menge) mit einem mäßigen Übsch. an NaFl als Flußmittel red. werden. MARDEN u. RICH (I, 87). Aus dem mit 17 bis 20 % Al [Nachtrag zu S. 55] legierten Zr entsteht solches mit etwa 8 %, wenn man [s. a. unter h)] aus dem feinen Pulver ohne Bindemittel Stifte formt, sie in einem geschlossenen Raum sehr hohem Druck (60 t/qcm) aussetzt, frittet, von der oberflächlichen Oxydschicht befreit und als Elektroden eines Lichtbogens im Vakuumofen in H allmählich vom Ende aus abschm. Durch wiederholtes oder andauerndes Schm. läßt sich jedenfalls reines Zr erhalten. E. NEUMANN

(*Darst. u. Unters. regulin. Zirkoniums, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1909**, 18). [S. die Bemerkungen von MARDEN u. RICH (I, 101) über die Analysen von NEUMANN.]

Zu S. 4 Ende des 2. Absatzes. — Aluminothermisch [s. a. unter g)] in Kügelchen aus 90 g ZrO_2, 30 g $KClO_3$, 40 g Al durch Zünden mit Mg. ZrO_2 und Al müssen sehr rein sein. Gef. 99.40 (99.50) % Zr, 0.45 (0.40) Ti, 0.01 (0.02) Fe, Rest Al, Si. Ausbeute klein. MARDEN u. RICH (I, 92; II, 643). Ohne $KClO_3$ entsteht amorphes Zr im Gemenge mit Al_2O_3, von dem es schlecht getrennt werden kann. MARDEN u. RICH (I, 86). Ein Gemenge (400 g) von natürlichem ZrO_2 und Al liefert mit Zündmasse (200 g aus 40 T. BaO_2, 7 $KClO_3$ und 10 Al) unter 45 % Ausbeute eine teils krist., teils amorphe Legierung aus 54.32 (64.55, 58.94) % Zr, 15.12 (12.03, 11.91) Fe, 19.32 (14.11, 17.58) Al, die noch mit SiO_2 und Ca verunreinigt ist. Zündmassen aus Al und $Ba(ClO_3')_2$ oder BaO_2 oder KNO_3 ändern nichts Wesentliches. K. METZGER (*Über Zirkon- und W-Legier., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 8). Aluminothermisch setzt bei Übsch. von Al und BaO_2 oder $KClO_3$ eine kräftige Rk. ein, die aber unter Atm.-Druck nicht genügend Hitze liefert, um das Zr zu schm. Das schwarze amorphe Prod. kann von den Beimengungen nicht leicht getrennt werden. MARDEN u. RICH (I, 86).

b) *Reduktion durch Alkali- oder Erdalkalimetalle.* — So lies auf S. 4 im vorletzten Absatz.

Auf S. 4, Z. 13 ff. im vorletzten Absatz ist die Darst. nach WEDEKIND durch folgende zu ersetzen: — 1. Man bringt in ein einseitig geschlossenes Cu-Rohr (81 cm lang, 3 cm weit), auf dessen anderes Ende ein kupferner Deckel mit Rohransatz unter Verw. einer kühlbaren Bleidichtung aufgeschraubt werden kann, bis etwa zur Hälfte frisch über Na dest. Ae., dann trockenes *Kaliumzirkoniumfluorid* und *K* (besser wirkt *Na*), verschließt, evakuiert, erhitzt, nachdem der Ae. vollständig verdampft und der Druck auf mindestens 15 bis 20 mm gesunken ist, im Baboschen Trichter in Kohlepackung über dem Gebläse etwa 20 Min., läßt erkalten, setzt einen Rückflußkühler an den Deckel, kühlt gleichzeitig den unteren Teil des App. mit Eiswasser, läßt durch den Kühler etwas abs. A. eintropfen, führt nach Beendigung der Rk. noch 40 ccm A. zu, bringt den Inhalt des App., der alkoholfeucht zu halten ist, in eine mit A. gefüllte Schale, wäscht mit A. bis zum Verschwinden der alkal. Rk., dann mit W., bis $CaCl_2$ und Essigsäure keinen Nd. mehr geben, hierauf mit lauwarmem W., bis NaOH nicht mehr fällt, digeriert mehrere Stdn. mit mäßig verd. (1 : 3 bis 4 Vol.) k. HNO_3, filtriert, wobei ein Teil kolloid durch das Filter läuft, wäscht gründlich mit k. W., dann mit Ae.-A. sowie Aceton und trocknet im Vakuumexsikkator, dann bei mindestens 200° im Hochvakuum. Durch etwas mehr als die ber. Menge Na ist die Umsetzung in der Regel vollständig. WEDEKIND mit LEWIS (182). Die Darst. liefert schwarzes amorphes Zr (mit 82.15 % Gesamt-Zr (Mittel), 16.65 O, 0.42 H_2O (bei 200° festgehalten), Summe 99.22, Rest Unl., Cellulose, Spur N), mitunter, besonders bei Red. mit Na und höheren Tempp. graues metallisches (mit 93.4 % Gesamt-Zr, 82 freiem; D. 5.82). WEDEKIND mit LEWIS (186, 191).

Zu S. 4, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Statt „gereinigt" lies: „nach dem Abschlämmen und Lösen des ZrO [?] in verd. HCl".

Auf S. 4 füge an den vorletzten Absatz an: — 1ª. Man schichtet K_2ZrFl_6 (60 g) mit Scheiben von umgeschm. *Natrium* (20 bis 22 g) (die Stange mit Ae. abgerieben) abwechselnd übereinander in einem einseitig geschlossenen Eisenblechzylinder (7 × 4 cm), bringt eine dicke Schicht von getrocknetem KCl auf, verdichtet unter einer Presse, leitet durch einen durchbohrten Deckel H zu, erhitzt vom Boden aus durch eine Bunsenflamme, nach Beendigung der Rk. mit dem Gebläse einige Zeit, wodurch der größte Teil des übsch. Na entfernt wird, wirft in viel W., kratzt die Zylinderwände ab, zerdrückt die Metallbrocken, die noch Na enthalten, schlämmt das schwarze Pulver ab

und wäscht mit verd. HCl von 40° bis 50°, A. und Ae. Ausbeute 15 g (fast theoretisch) eines Prod. mit 93.21, 93.69, 93.77 % Zr. — 1^b^. Man red. nochmals mit der halben ber. Menge Na. Gef. 95.63, 95.54, 95.69 % Zr. — 1^c^. Man laugt die Schmelze mit abs. A. frei von Na und wäscht erst dann mit W. und verd. HCl. Gef. 97.77, 98.03, 97.87 % Zr. E. NEUMANN (*Dissert.* **1909**, 9); L. WEISS u. E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 254). Das Verf. liefert etwas reineres Zr als die Red. von ZrO_2 durch Ca, ist aber weniger bequem und verlangt einen schwerer zugänglichen und teuereren Ausgangsstoff. WEDEKIND (mit KUŽEL) (163). Es liefert ein Prod., das nach 2 stündigem Erhitzen im Vakum auf 200° bis 300° (Mittel aus 3 Bestt.) 98 % gesamtes, 92.5 % freies Zr aufweist. K_2ZrFl_6 gibt mit etwas übsch. Na im evakuierten Eisenrohr bei dunkler Rotglut nach dem Ausziehen mit verd. HCl schwarzes amorphes Metall, das beträchtliche Mengen Fe, Si und oft ZrO_2 enthält. MARDEN u. RICH (I, 81; II). Im el. Vakumofen verflüchtigt sich Na, ohne zu red. MARDEN u. RICH (I, 99). — 1^d^. Ein trocknes Gemenge von 283 g K_2ZrFl_6 und 92 g Na wird in einer Bombe [Beschreibung im Original], in der Fe-Kugeln mahlen, in CO_2- oder H-Atm. im Gebläseofen erhitzt. Bei 200° lebhaft verglühende Flitter, untermischt mit feinem Pulver, von 99.3 %ig. Zr. E. PODSZUS (*Z. anorg. Chem.* **99**, (1917) 125).

2. Den Doppelchloriden ist *Zirkoniumchlorid* vorzuziehen, da seine Rk. mit Na stärker exotherm ist. Man muß auf grobe Körner hinarbeiten. Dazu sind die reinen und vollkommen trockenen Ausgangsstoffe fein zu verteilen und innig zu mischen. Während der Rk. müssen atm. Einflüsse ausgeschlossen werden. Um Fortsublimieren des $ZrCl_4$ zu vermeiden, arbeitet man mit übsch. Na in einer Bombe [vgl. bei Darst. des Th]. Die gröberen metallischen Blättchen werden von dem Rückstand getrennt. Größere poröse Stückchen werden besonders geschlämmt, wenn nötig zerrieben, um von Einschließungen zu reinigen. Das gröbere Metall kann man mit konz. HCl oder HNO_3, dann mit W. und mit A. + Ae. waschen. Trocknen in der Leere. Praktisch reines Zr. D. LELY JR. u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 209, 224). Das Zr ist praktisch rein; enthält noch Spuren von Fe und sehr wahrscheinlich von Oxyd (vom Auswaschen mit W.), A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 345), sowie von Nitrid. Die beiden letztern verhindern den Zusammenhang zwischen den einzelnen Körnern und machen so das Metall spröde. J. H. DE BOER u. J. D. FAST (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 2). Man erhitzt die Bombe durch 2 Gebläseflammen, bis die Temp. plötzlich steigt, läßt erkalten, durchfeuchtet mit A., um Spuren Na zu entfernen, wäscht mit W. und trocknet mit A. und Ae. Die leichte Red. ergibt mit 76 % Ausbeute 93.2 %ig. Metall. K_2ZrFl_6 lieferte mit Na 95.9 %ig. Zr, bei einem andern Vers. ein Gemenge von grobem und feinem Pulver mit 96.2 und 97 % Zr. Größere zusammenhängende Stücke sind nicht zu erhalten, weil die Red.-Temp. zu niedrig bleibt. M. A. HUNTER u. A. JONES (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **44**, (1923) 28). [Verss. mit R. H. BROWN u. A. K. GALLOWAY.] Man erhitzt (230 g $ZrCl_4$, 92 g Na) [anscheinend ohne Bombe] auf 500° bis 600°, wobei die Temp. plötzlich auf 900° bis 1000° steigt, läßt sie so einige Zeit, behandelt nach dem Erkalten mit W., läßt das gröbere Zr sich absetzen, wäscht mit k. und h. W. und trocknet einige Tage bei 85°. 99.28 %ig. (0.14 % Fe, 0.13 Ti, 0.07 Si). H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 219).

3. Man erhitzt ZrO_2 mit Alkali- oder Erdalkalihalogenid und Alkalimetall, das von dem des Halogenids verschieden ist, in inerter Atm. im geschlossenen Gefäß, zieht mit A., W. und verd. Säure aus und wäscht gegebenenfalls mit Aceton oder A. nach. A. S. CACHEMAILLE (*Engl. P.* 238 347, 7. 7. 1924).

4. Man red. ZrO_2 durch einen beträchtlichen Übsch. von *Calcium*-Dampf in der Luftleere bei 1050°, sonst wie bei Ti [*ds. Handb.* III, 1, 1207], wäscht mit NH_4Cl-Lsg. und trocknet im Vakuumexsikkator über H_2SO_4. Gef., wenn bei genügend hoher Temp. gearbeitet worden war, 96.47, 97.3, 98.7 % Zr mit Spur bis

0.42 Ca, sonst 6 und 13 % Ca. A. BURGER (*Reduktion durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 30). Man bringt ein Gemisch von 50 g ZrO_2 und 64 g Ca (feinste Späne, mit dem ZrO_2 in einer Reibschale, dann einige Stunden in einer Porzellanmühle innig verrieben) in ein einseitig geschlossenes, vollkommen trockenes, eisernes Rohr (Dampfkesselsiederohr, 36 cm lang, 6.5 cm Dm.), verschließt mit einem Deckel mit Hahn unter Dichten mit Pb (das durch einen vorher eingebrachten lockeren Deckel geschützt wird), pumpt auf 0.5 bis 0.1 mm aus, schließt den Hahn, erhitzt das senkrecht gestellte Rohr vom Boden aus mit dem Gebläse, bis die nicht von der Flamme getroffenen Teile ins Glühen geraten, kühlt mit der Gebläseflamme bis das Glühen aufhört, taucht $^3/_4$ Stdn. bis 10 cm unter den Deckelrand in k. W., bringt durch Klopfen die zusammengebackene poröse M. leicht aus dem Gefäß, zerkleinert möglichst schnell, behandelt unter Luftabschluß (H-Atm.) mit ausgekochtem W., gibt Essigsäure und dann verd. HCl bis zur bleibenden sauren Rk. zu, zerreibt den Rückstand möglichst schnell, digeriert nochmals mit ausgekochter verd. HCl, filtriert unter Luftabschluß, wäscht mit luftfreiem W. bis zum Verschwinden der Ca-Rk., dann mit Aceton und trocknet im Exsikkator bei gewöhnlicher Temp., schließlich bei 250° bis 300° im Hochvakuum. Für die Analyse bestimmtes wird außerdem bei 800° bis 1000° in luftleeren Porzellanröhren entgast. Ausbeute 97.5 % von 97.7 %ig. (1.78 % oxd.) Zr. Nochmaliges Schm. mit Ca erniedrigt den Gehalt an oxd. Zr nicht. E. WEDEKIND mit H. KUŽEL (*Ann.* **395**, (1913) 153). [Fast dieselbe Beschreibung bei H. KUŽEL u. E. WEDEKIND für GENERAL EL. Co. (*Am. P.* 1088909 (1910); *Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 260).] Man erhält etwa 85 %ig. Zr, durch Red. mit Na (170 %) bei 950° 95 %ig. Vorzuziehen ist Verf. 5. RUFF u. BRINTZINGER. — 5. Man red. einmal mit der doppelten Menge eines Gemisches aus 70 % Ca und 30 % Na wie bei Th [Nachtrag zu S. 90] und laugt mit einem Gemenge von 60 ccm A. und 20 ccm 50 %ig. Essigsäure. 100 %ige Ausbeute an 97 %ig. Zr. O. RUFF u. H. BRINTZINGER (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 273).

c) *Reduktion durch Magnesium.* — Zu S. 4, letzte Zeile. — Durch Mg-Pulver erhält man aus ZrO_2 bei heller Rotglut nach Ausziehen mit verd. HCl ein schwarzes äußerst feines Pulver, das wenig Zr neben überwiegend ZrO_2 ist. Aber das Verf. ist bequem und bei Anw. von Mg-Blech zu empfehlen. G. H. BAILEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 78). Red. mit Mg-Pulver ist nicht brauchbar; in Ggw. von $KClO_3$ erfolgt Explosion. METZGER (9). Mg (auch Zn) liefert eine schwarze M. mit viel ZrO_2, in H-Atm. Hydrid. MARDEN u. RICH (I, 87). Letzteres entsteht auch im el. Vakuumofen; ohne H ist die Red. unvollkommen wegen der Flüchtigkeit des Mg. MARDEN u. RICH (I, 99). Man erhitzt ein Gemenge von ZrO_2 mit überschüssigem Mg, K oder anderm Metall in H oder N el. in einem wagerechten feuerfesten Rohr, in dem an jedem Ende dicht eine Elektrode eingesetzt ist. ELEKTRODEN-GES. (*Franz. P.* 342581 (1904); *J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1904) 942).

Zu S. 5, Z. 5 v. o. — Zur Red. von K_2ZrFl_6 sind Mg, Zn, Pb, Ag weniger als Al geeignet. MARDEN u. RICH (I, 86).

d) *Reduktion durch Elektrolyse.* — Zu S. 5, Z. 5 im 2. Absatz — Elektrolyse geschm. Doppelfluoride ergibt Zr, das nur Spuren O enthält, VAN ARKEL u. DE BOER (346); reineres Zr als Red. durch Na. COOPER hat Schmelzen mit 98 bis 99 % Zr erhalten. F. M. BECKET (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **44**, (1923) 29). Geschm. K_2ZrFl_6 gibt mit 0.5 bis 2 Amp. bei 6 Volt in kleiner Ausbeute ziemlich reines amorphes Zr (schwarz), das beim Lösen der Salze hinterbleibt. MARDEN u. RICH (I, 87).

Zu S. 5, Ende des 2. Absatzes. — So entsteht passives Fe. Auch aus $Zr(SO_4)_2$ in alkal.-weinsaurer Lsg. scheidet sich an Pt-Kathoden (0.1 Amp./25 ccm, 12 Volt) keine nennenswerte Menge Zr ab. R. KREMANN, J. LORBER u. R. MAAS (*Monatsh.* **35**, (1914) 584).

e) *Reduktion durch Kohlenstoff und Carbide.* — So lies auf S. 5, Z. 1 des 3. Absatzes.

Zu S. 5, Ende des 3. Absatzes. — Ein sehr inniges Gemisch von ZrO_2 und reiner Zuckerkohle in ber. Mengen liefert bei 2000° im el. Vakuumofen unter Red. von etwa 60% des ZrO_2 ein Gemenge kleiner Teile Zr mit Oxyd und Carbid. MARDEN u. RICH (I, 102). Arbeitet man im el. Ofen unter Druck, so werden Verluste durch Rückoxydieren des vom CO mitgerissenen Zr-Nebels vermieden. W. NORTH u. H. LOOSLI (*D. R.-P.* 324945, 15. 11. 1919). Der Druck wird durch das entstehende CO erzeugt. L. BURGESS u. M. BARNET (*Am. P.* 1512271, 11. 9. 1920). — Aus $ZrCl_4$ und CaC_2. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 445).

f) *Sonstige Darstellungsweisen.* — Zu S. 5, Z. 4 ff. im 3. Absatz v. u. — Eine Red. von ZrO_2 durch Fe ist, namentlich unterhalb seines Schmp., ausgeschlossen. WEDEKIND mit LEWIS (181). Sättigt man geschm. Ce-reiches Fe mit einer natürlichen Zr-Verb. und löst dann das Fe durch Säuren oder brennt es heraus, so hinterbleibt ein Prod. mit hohem Schmp., das in seinen Eigenschaften sich dem Zr nähert. NORTH KOMM.-GES. (*D. R.-P.* 288969, 29. 7. 1914). — 2. Gegen einen hoch erhitzten *Metalldampfstrahl* wird verflüchtigtes Halogenid, Sulfid, Phosphid o. dgl. des Zr geblasen, z. B. $ZrCl_4$ gegen Hg- oder Amalgamdampf. $HgCl_2$ wird in der Leere oder in unwirksamer Atm. fortsublimiert. E. PODSZUS (*D. R.-P.* 296867. 20. 3. 1913). [S. a. Darst. 6.] — 3. In *Wasserstoff*, der mit N verd. ist, oder in sonstiger redd. Atm. wird das Zirkonat des NH_4 oder einer org. Base auf eine Temp. erhitzt. die den Zers.- oder Red.-Punkt nicht oder nur unwesentlich überschreitet. So wird Zr erhalten, das plastisch wie Pt-Mohr ist. J. SCHILLING (*D. R.-P.* 258736, 9. 5. 1909; *Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 910). H red. ZrO_2 beim Schmp. des Pt zu Zr, leichter in hoher Temp. bei 15 Atm. Druck in Ggw. eines Metalls, mit dem es sich legieren kann (W). H. VON WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 216). — 4. Thermische *Dissoziation* von ZrH_2 bei 900° in der Leere. So aus käuflichem Hydrid 97 bis 98%ig. Zr. E. WEDEKIND (*Ann.* **395**, (1913) 169 [II]). — 5. Dissoziation von ZrO_2 im Kathodenstrahlofen kurz vor dem Schmp. (2430°). E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem.* **87**. (1914) 159). — 6. Man dissoziiert das Nitrid, Phosphid, Sulfid o. dgl. in Ggw. von Gasen oder Dämpfen mit so großem Partialdruck, daß auch die geringste Menge O aus der sonst indifferenten Atm. aufgenommen wird, steigert die Temp. so hoch, daß der Dissoziations- den Partialdruck übersteigt und läßt abkühlen. Als indifferente Atm. können auch flüchtige Zr-Halogenide oder Hydride oder Hg-Dampf angewendet werden. Die Red. wird befördert und verläuft bei niedrigerer Temp. bei Anw. von Katalysatoren (wie Kohle, CS_2, Kohlenwasserstoffen u. dgl.) in so geringer Menge, daß Zr nicht wesentlich verunreinigt wird. EHRICH & GRAETZ u. E. PODSZUS (*D. R.-P.* 292483, 20, 3. 1913). — 7. Erhitzen von $ZrCl_2$ (im Quarzrohr vor dem Gebläse). Dem stahlgrauen Rückstand ist ZrO_2 beigemengt. O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 115). Durch therm. Zers. von $ZrCl_4$ läßt sich kein Zr erhalten. VAN ARKEL u. DE BOER (349). — 8. Dissoziation von ZrJ_4 bei 650° unter Vermittlung eines glühenden W-Fadens (Seele) sehr rein als duktiler Stab. Man spannt in einem Ballon aus schwer schm. Glas (Pyrexglas) einen W-Faden zwischen den eingeschm. Stromzuführungen aus W-Stäbchen aus, bringt etwas ZrJ_4 in den Ballon, erhitzt den Faden el. auf etwa 2000° abs. (Ansteigen des Stroms von 0.5 auf 100 Amp. bei mehr als 3 mm starkem Faden) und den Ballon auf etwa 650°. Auf dem W-Faden wächst Zr als hoch glänzende zusammenhängende Schicht an. In wenigen Stunden Stäbchen von 2 bis 4 mm Dm. zu erhalten. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 348). Zweckmäßig wird das schwierig zu handhabende ZrJ_4 erst bei 600° aus pulvrigem Zr und J gebildet. Man kann dann Zr im Übsch. nehmen, das vom J zu dem anwachsenden Faden befördert wird. Die Seele wird am besten auf 1800° (schwarze Temp.) gehalten. Dazu muß die Stromstärke bis 200 Amp. bei 5 mm Stabdicke gesteigert werden. Im Durchschnitt des Drahts tritt nur ein Kristall auf; bei niedrigerer Temp., bei der das Wachsen des Stabes langsamer erfolgt, mehrere kleinere. Bei 1900° schm. der Faden

nach anfänglichem schnellen Wachsen bald durch, anscheinend durch B. eines Zr-W-Eutektikums. Sind die Stäbe schon dicker geworden, so kann man bis zum Schmp. des Zr gehen, weil die Seele nur noch wenig Einfluß hat. J. H. DE BOER u. J. D. FAST (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 3). Als Seele kann auch ein Zr-Draht oder -Band benutzt werden. Hat der W-Draht 40 µ, so weist der 4 mm starke Zr-Stab nur 0.01 Vol.-% W auf. DE BOER u. FAST (7). Das Verf. ist der Firma N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN (*D. R.-P.* 431389, 9. 6. 1925, Prior. 14. 3. 1925) geschützt. — 9. Erhitzen von gepreßten Blöcken der Verbb. in umlaufendem Ar im evakuierten Lichtbogenofen (W-Elektroden). P. FREEDMAN u. E. GREETHAM (*Engl. P.* 180384, 26. 1. 1921). — 10. Das dialysierte *Hydrosol* (durch Anätzen des amorphen Zr mit Säuren) wird koaguliert oder eingedampft. Amorphes Zr; das durch Eindampfen erhaltene mit im Mittel 79.94 % Gesamt-Zr, 17.30 O, 0.26 N, Rest wohl hauptsächlich H_2O. WEDEKIND mit LEWIS (186).

g) *Reduktionsversuche, bei denen kein metallisches Zr erhalten wurde.* — Zu S. 5, Z. 7 v. u. im vorletzten Absatz. — Das Goldschmidtsche aluminothermische Verf. versagt. Etwas bessere Ergebnisse liefert die Kühnesche Abänderung (Zusatz von Al und Chloraten, *D. R.-P.* 179403). WEDEKIND (mit KUŽEL) (150). Sie kann Zr ergeben. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 226). [S. dazu MARDEN u. RICH, sowie METZGER unter a), S. 653.]

Zu S. 5, Ende des vorletzten Absatzes. — Durch Red. von $ZrCl_4$ mit H in Ggw. eines glühenden W-Fadens nach dem Verf. von L. WEISS (*D. R.-P.* 314791, 7. 1. 1914) [und auch nach dem ähnlichen Verf. von H. FISCHVOIGT u. F. KOREF (*Z. techn. Phys.* **6**, (1925) 296)] entsteht kein Zr, sondern ein Gemisch von ZrN, ZrC, ZrO_2, in einigen Fällen wahrscheinlich auch ZrO. Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, Cl und andern Verunreinigungen wächst auf dem W keine Schicht an. Auch durch Red. mit andern Gasen oder durch rein thermische Zers. läßt sich kein Zr erhalten. VAN ARKEL u. DE BOER (346, 349). [S. a. in den vorhergehenden Abschnitten.] Pb und Zr verflüchtigen sich (wie Na und Mg) im el. Vakuumofen, ohne K_2ZrFl_6 zu red. Ag red. unbefriedigend; die entstandene Legierung zu zers. ist sehr schwierig. MARDEN u. RICH (I, 99).

Auf S. 5 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

h) *Umschmelzen und Reinigen.* — Preßt man käufliches Zr (von BIERMANN mit 1.60 bis 1.65 % H nach tagelangem Ausziehen der anhaftenden org. Substanz mit abs. A. und Ae.) zu Stiften, behandelt diese 2 Stdn. in H bei der Temp. des Verbrennungsofens vor, frittet, bringt als Elektroden in einen Vakuumofen, läßt H zuströmen, evakuiert auf 10 bis 11 mm und erzeugt in H den el. Lichtbogen, so schm. reines Zr von der oberen Anode ab und tropft auf die untere. Gef. 99.79, 100.23, 99.84 % Zr. Man kann auch in N (ohne oder mit Vakuum) oder in NH_3 schm. In N (ohne Vakuum) muß die Stromstärke höher als in H sein. Das Zr tropft sehr langsam ab und bildet Stalagmiten von weit geringerem Dm. Es ist oberflächlich viel dunkler, hat im Innern viel mehr Hohlräume. Gef. 99.76, 100.42, 99.89 % Zr; ohne N-Gehalt. Ähnlich in NH_3. Gef. 99.69, 99.75, 99.81 % Zr. Bei allen Verss. auf dem Metall graue bis dunkle Schicht, die mit einer Feile leicht entfernt werden kann. E. NEUMANN (20); WEISS u. NEUMANN (262). Stifte aus amorphem Zr (60 t/qcm) [nicht gefrittet] leiten den Strom sehr gut, zerspringen aber beim Ziehen des Lichtbogens im Vakuumofen. E. NEUMANN (14); WEISS u. NEUMANN (257). — Zur Entfernung von O wird (mech. oder durch den Lichtbogen) außerordentlich fein zerkleinertes Zr in Formen gepreßt, vorgebrannt und nahe dem Schmp. durch el. Erhitzen in indifferenter Atm. gesintert. EHRICH & GRAETZ u. E. PODSZUS (*D. R.-P.* 289063, 12. 1. 1913). Feste zusammenhängende M. M. durch hohes Erhitzen, nachdem die Gase in hoher Leere bei niedrigerer Temp. ausgetrieben sind. WESTINGHOUSE LAMP Co. (*Franz. P.* 544651, 17. 12. 1921; Prior. 21. 12. 1920). — Zr_3Al_4 in gepreßten Stücken liefert im Lichtbogen im H-Vakuum zusammenhängendes Zr (bis 99.6 %ig). Man feuchtet das feine Pulver der Legierung an, setzt einem sehr starken Druck aus, sintert teilweise und härtet im Verbrennungsrohr im H-Strom, spannt in die Elektrodenhalter des Ofens, füllt diesen mit trocknem H, evakuiert auf 5 mm, zieht

den el. Bogen mit 40 bis 60 Volt und fängt die Kügelchen im Al_2O_3-Tiegel auf. Die Arbeit, die zunächst ein Prod. mit 90% Zr gibt, wird zweimal wiederholt. MARDEN u. RICH (I, 100; II, 553). [S. dagegen E. NEUMANN unter a), S. 652.] — Schm. man mit PCl_5 zusammen und dest. fraktioniert, so gehen zunächst $FeCl_3$ sowie $2HfCl_4,POCl_3$ und $2HfCl_4,PCl_5$ über, während die den letztern entsprechenden Zr-Verbb. bei höherer Temp. dest. oder (über 416°) zurückbleiben. [S. unter Hf, Trennung von Zr.] A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 289, 295).

i) *Darstellung kolloiden Zirkoniums.* — So lies auf S. 5, Z. 1 im letzten Absatz und fahre fort: — Das Gel liegt im amorphen Zr vor [S. 657]. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Sole.

Zu S. 6, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Über das Verf. von KUŽEL (*D. R.-P.* 197379) s. a. ds. Hdb. III, **1**, 1210.

D. Physikalische Eigenschaften. a) *Elementares Zirkonium.* — Die meisten Angaben auf S. 6 im 2. Absatz sind durch folgende zu ersetzen, die auf S. 6 im letzten und S. 7 im 1. Absatz durch die über das Spektrum [auch für die Verbb.] zu ergänzen. Wenn nichts anderes angegeben ist, kommen die Eigenschaften dem kompakten (regulinischen) Metall zu.

1. *Aussehen und Struktur.* — Kristsch. Farbe und Glanz weiß, metallisch; läßt sich wie Ni polieren. MARDEN u. RICH (I, 103; II, 654). Blankes sieht wie Stahl aus, Bruch ähnlich Gußeisen. HANAMANN bei E. WEDEKIND (*Edelerd.* **2**, (1920) 27 [I]). Nach (2) unter C, b) erhaltene metallische Blättchen lassen sich zusammenpressen und in die kompakte Form mit hohem Metallglanz überführen, mit dem sie beim Reiben im Mörser spiegeln. D. LELY JR. u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 225). Nach (8) unter C, f) hoch glänzende hexagonale Prismen. J. H. DE BOER u. J. D. FAST (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 6). Das geschm. nach C, h) ist auf frischem Bruch weiß und lebhaft metallglänzend. E. NEUMANN (*Dissert.*, *München* **1909**, 25); L. WEISS und E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 266). — Amorphes ist schwarz, nach dem Erhitzen auf 1000° grau, metallisch; unter hohem Druck hergestellte Stäbe sehen grau, metallisch aus und nehmen beim Polieren Metallglanz an. MARDEN u. RICH (I, 89; II, 653). Nach (4) unter C, b) dunkelgrau bis schwarz, leicht entzündlich, BURGER. Nach (1) unter C, b) vor dem Erhitzen auf 200° (bei dem von 4.90% W. 4.35 fortgehen) tief schwarzes, äußerst fein verteiltes Pulver, das die Haut stärker als Kohle färbt; nach Erhitzen auf 300° (im Hochvakuum) häufig pyrophorisch; nach (10) unter C, f) gefällt ebenso, durch Verdampfen schwarze glänzende Häutchen. E. WEDEKIND mit S. J. LEWIS (*Ann.* **395**, (1913) 183, 186 [II]). — Hexagonal-Gitter des Mg-Typus. Länge der Grundkante (a) 3.23 Å. Höhe des Elementarparallelepipeds (c) 3.14 Å. c : a etwa 1.59. A. W. HULL (*Phys. Rev.* [2] **18**, (1921) 88; *Physik. Ber.* **3**, (1922) 519); W. NOETHLING u. S. TOLKSDORF (*Z. Kryst.* **62**, (1925) 257). Das Gitter ist (wie das des Si) das tetragonale des Diamanttypus. L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 65). Dichteste Kugelpackung. 2 Mol. im Elementarkörper (ber. und gef.). A. WEISSENBERG (*Z. Kryst.* **62**, (1925) 48). Bau des Atomkerns: R. A. SONDER (*Z. Kryst.* **57**, (1922/23) 617). — Allotropie nicht vorhanden. Nach allen Darstt. hexagonal mit genau denselben Gitterkonstanten. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 349).

2. *Mechanische Eigenschaften.* — D. des 99.5%ig., nach C, a) aus K_2ZrFl_6 dargestellten, 6.06, aus ZrO_2 5.55. MARDEN u. RICH (I, 104; II, 654). $D.^{16}$ 6.44 für das nach C, b) erhaltene mit 97.7% Zr, nach dem Schm. aus gepreßten Stäben im Vakuum-Lichtbogenofen, At.-Vol. 14.06; $D.^{17.5}$ 6.204 für das bei der Darst. erhaltene geschm., $D.^{18}$ 5.98 für das pulverige, WEDEKIND (mit KUŽEL) (II, 162, 158); $D.^{11}$ 6.28 für ähnlich erhaltenes geschm. mit 92.6% Zr, $D.^{22}$

5.95 für pulveriges mit 87.9 % Zr. WEDEKIND u. LEWIS (II, 381). Nach C, b) D. des 93.2 %ig. 5.29. HUNTER u. JONES. Nach C, f) nach ZWIKKER 6.5, in Übereinstimmung mit dem von A. E. VAN ARKEL aus Debye-Scherrer-Aufnahmen ber. Wert. DE BOER u. FAST (7). Nach C, h) D.[18] 6.4004, At.-Vol. 14.2; für umgeschm. von Biermann D.[18] 5.1706, 5.1814. E. NEUMANN (26); WEISS u. NEUMANN (266). D.[0] ber. 6.02. J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* **20**, (1918) 492; *Z. anorg. Chem.* **104**, (1918) 141). Porosität zeigt das aluminothermisch erzeugte nicht, MARDEN u. RICH; aber Stücke des in Gasen geschm., NEUMANN (26), weil diese (z. B. H) aufgenommen werden und bei schnellem Abkühlen unter Spratzen entweichen. MARDEN u. RICH. — D. des amorphen gewöhnlich etwa 4, umso höher, je höher erhitzt wurde. MARDEN u. RICH (I, 89; II, 653). D.[16] 3.75 des mit K, D.[21] 3.92 des mit Na aus K_2ZrFl_6 erhaltenen (81.4 % Gesamt-Zr), 5.79 nach Erhitzen auf fast 1000° im Hochvakuum. wohl infolge Zustandsänderung. WEDEKIND mit LEWIS (II, 187). — Densitätszahl 9. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1885) 236). — Fein gepulvertes verstäubt leicht. E. WEDEKIND u. S. J. LEWIS (*Ann.* **371**, (1909) 376). — Härte 6 bis 7 nach Mohs, 40 bis 45 nach Shore (Skleroskop), umso höher, je weniger rein. Ritzt in allen Fällen Glas leicht. Sehr spröde, weniger bei Rotglut, bei der die Härte bleibt. MARDEN u. RICH (I, 103; II, 654). Nach C, b) Härte 6.5 bis 7, WEDEKIND u. LEWIS (387), sehr duktil. LELY u. HAMBURGER (225). Nach C, f) durch Dissoziation von ZrO_2 außerordentlich hart, so daß Glas und Quarz geritzt werden, E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 159); durch Dissoziation von ZrJ_4 außerordentlich weich und biegsam (ähnlich Cu), ohne Schwierigkeiten zu hämmern, zu Draht zu ziehen und zu walzen. VAN ARKEL u. DE BOER (349). Die große Duktilität der Stäbe ist an die sorgsamste Darst. gebunden: Reine Ausgangsstoffe, sehr sorgfältiges Evakuieren, Verhütung der Abgabe von Gasen oder W.-Dampf durch Elektroden oder Glaswand, gute Einstellung (1800° schwarz). Sonst wird das Zr spröde, während häufig Verunreinigungen kaum nachzuweisen sind. Dieses Metall kann mit J in duktiles übergeführt werden. Man kann kalt bis 30 μ walzen, bis 750 μ hämmern und dann leicht kalt bis 30 μ ziehen unter Zwischenschieben von Erhitzen auf einige Hundert Grad. DE BOER u. FAST (7). Nach h) Härte 7 bis 8 nach Mohs, sehr spröde. Beim Zertrümmern im Diamantmörser durch einen leichten Schlag kurzes Aufleuchten. E. NEUMANN (25); WEISS u. NEUMANN. Enthalten größere Körnchen auf der Oberfläche anal. kaum nachweisbare Mengen Oxyd und Nitrid, so läßt sich jedes einzelne für sich auswalzen, aber nicht ein aus ihnen gepreßter Stab, weil der Zusammenhang zwischen den einzelnen Teilchen zu schwach ist. Er wird noch geringer beim Ausglühen in der Leere, wohl weil die Oberflächenschichten durch die Einw. der eingeschlossenen Luft auf das Zr größer werden. VAN ARKEL u. DE BOER (345). — Amorphes ist weich, sammtartig, wird über 1000° körnig. MARDEN u. RICH (I, 89; II, 663).

3. *Thermisches.* — Wärmeausdehnungskoeffizient des Fadens einer Zr-Glühlampe bei 17° bis 1800° $0._5568$. A. KOROLKOW u. A. BARTOSZEWICZ (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) I, 258). — Spez. Wärme von kompaktem nach C, b) 0.0683, korr. aus der gef. 0.0715 für 92.6 % Zr enthaltendes; At.-Wärme 6.66, für völlig reines wohl noch etwas höher. WEDEKIND u. LEWIS (383). Spez. Wärme nach C, h) im Mittel 0.0804 (bei 4 Bestt. 0.0806 bis 0.0799), At.-Wärme 7.3164. E. NEUMANN (29); WEISS u. NEUMANN. [Wohl für amorphes:] Spez. Wärme bei etwa 50° abs. 0.0262, At.-Wärme 2.38. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **89**, (1913) 158). — Sintert unter Luftabschluß leicht bei etwa 1600°. Schmp. nahe bei 1700° (in verd. trocknem reinen H), MARDEN u. RICH (I, 103); gegen 1600°, MARDEN u. RICH (II, 654); 1800° abs. ber., F. BORN (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 310); nach G. K. BURGESS 1523°, 1529°, 1533° für durch Ca aus ZrO_2 red. nach (C, b) in H auf Pt, WEDEKIND (II, 164); nach W. v. BOLTON 2330° bis 2380° ± 50° für weniger Zr enthaltendes, WEDEKIND u. LEWIS (387), vielleicht durch Oxd. zu hoch, WEDEKIND (II, 165); 2200° abs. für nach C, f) erhaltenes, C. ZWIKKER (*Verslag Akad. Amst.* **35**, (1925)

336), auch bei DE BOER u. FAST (7); nach C, b) wahrscheinlich etwa 2800° [abs.]. COOPER (222); [sicher für unreines] 1700° (?). PHYSIK.-TECHN. REICHSANST. (*Ann. Phys.* [4] **48**, (1915) 1034; *Z. Instrum.* **36**, (1916) 20; *Z. Met.* **12**, (1920) 67); W. GUERTLER u. M. PISANI (*Z. Met.* **11**, (1919) 1; **12**, (1920) 66). Amorphes fließt etwas über 1600° im Hochvakuum in außerordentlich reinem und trockenem H zusammen; schm. über 1700°. MARDEN u. RICH (I, 89). — Beziehung des Schmp. zu dem anderer Elemente (nach den Wertigkeiten): E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 269). — Die Schmelze kann nach BURGESS nach Farbe und sichtbaren Strahlungseigenschaften von Pt kaum unterschieden werden; zähfl. wie geschm. Eisen. WEDEKIND (II, 165). — Verflüchtigt sich unter dem Sdp. des Eisens. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 381). Amorphes ist bei 2000° im Vakuum von 1 bis 2 mm nicht flüchtig. MARDEN u. RICH (I, 89; II, 653). Kritische Temp. ber. 3920° abs.; kritischer Druck 760 Atm. VAN LAAR. Daraus ber. Sdp. bei Atm.-Druck 2420°. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 285). Sdp. 2500° bis 3000° ber. Verdampfungswärme 63 bis 77 Kal. BORN.

4. *Optisches und Verwandtes.* — Von den *Spektren* geben die Halogenverbb. am leichtesten das Linienspektrum des elementaren Zr. Es ist bei ZrO_2 oder den O-Salzen vermischt mit einem kontinuierlichen Spektrum des festen glühenden ZrO_2. Dazu kommen noch Bruchstücke eines Bandesspektrums des ZrO_2, bei dem die Kanten der Banden zumeist gegen Violett hin scharf, gegen Rot hin unscharf sind und allmählich verlaufen. Das äußerst weiße Licht, das ZrO_2 im Knallgasgebläse aussendet, gibt ein kontinuierliches Spektrum. J. M. EDER u. E. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **114**, (1910) 92). — Das Funkenspektrum der Silikatmineralien in geschm. Li_2CO_3 oder Na_2CO_3 liefert im Blau die starken Linien 4816, 4772, 4740 (wohl Hauptlinie), 4711 und 4689; außerdem sind ziemlich stark 4214 und 4200. [Andere im Original.] A. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, (1898) 111, 121). [S. a. beim Nachweis des Zr, S. 672.] Die Linie 4739.5 (im Zirkon) scheint nicht sehr empfindlich zu sein. A. PEREIRA-FORJAZ (*Compt. rend.* **164**, (1917) 102). Das Funkenspektrum in He im äußersten Ultraviolett hat sehr schwache Linien. J. C. MC LENNAN u. A. C. LEWIS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **98**, (1920) 109). — Im Bogenspektrum des $Zr(NO_3)_4$ zwischen $\lambda = 2285$ bis 7000 sind die Linien der größern Wellenlängen fast durchweg sehr schwach. Stärkste Linien (i = 8 bis 10) in internationalen Normalen: 2964.981, 3279.266, 3284.715, 3340.559, 3356.091, 3357.265, 3388.297, 3391.975, 3404.830, 3410.246, 3430.531, 3438.235, 3479.393, 3481.161, 3496.211, 3505.669, 3519.608, 3551.957, 3556.602, 3572.474, 3835.968, 3863.881, 3991.136, 3998.972, 4149.207, 4379.774, 4499.966, 4535.747, 4575.513, 4633.982, 4687.801, 4710.075. W. VAHLE (*Das Bogenspektrum des Zr, Dissert., Bonn* (*Leipzig*) **1917**, 21; *Z. wiss. Phot.* **18**, (1918) 100). Die teilweise recht beträchtlichen Unterschiede gegenüber A. BACHEM (*Das Bogenspektrum des Zr, Dissert., Bonn* **1910**; *Z. wiss. Phot.* **8**, (1910) 316) [s. a. bei Hf] können auf Verschiebung im spektroskopischen Sinne und Verrückung der Linien zurückgeführt werden. VAHLE (13; 91). $ZrCl_4$ ergibt mit einer ziemlich reichlich belichteten Platte im grünen Bezirke bis $\lambda = 4691$ als stärkste Linien 5065.13, 4739.62, 4710.25, (i = 10); 5078.31, 4838.98, 4772.48 (i = 8). EDER u. VALENTA. Das Bogenspektrum, das leicht mit $ZrOCl_2$ (aus $Zr(NO_3)_4$ durch wiederholtes Abdampfen mit HCl und Erwärmen des trocknen Rückstandes) entsteht, hat im Rot zahlreiche feine, meist undeutliche Linien, die bei reichlicher Belichtung immer zahlreicher und dichter werden; wenig charakteristisch. Stärkste Linien (internationales System) (i = 8) 7159.17, 7102.95, 6470.24. J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **123**, (1914) 2301).

Im *Hochfrequenzspektrum* stärkste Linie der K-Serie $\lambda = 0.794 \times 10^{-8}$ cm, der L-Serie 6.091. H. G. J. MOSELEY (*Phil. Mag.* [6] **27**, (1914) 708, 710); K-Serie: $\lambda_\alpha = 0.805$, $\lambda_\beta = 0.718 \times 10^{-8}$ cm, J. MALMER (*Phil. Mag.* [6] **28**, (1914) 791). L-Serie [S. 624]: α_1 Linie 6.083, α_3 6.057, β_1 5.851, γ_1 5.386.

E. Friman (*Lunds Årsskr.* [2] **12**, (1916) Nr. 9; *Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 498). Kürzester Strahl der Gruppe K des X-Strahlen-Spektrums im Vergleich zu andern Elementen; M. de Broglie (*Compt. rend.* **163**, (1916) 88). Massen-Absorptionskoeffizient (μ : D.) monochromatischer Röntgenstrahlen von λ = 0.708 Å.-E. μ : D. = 19.70. K. A. Wingårdh (*Z. Phys.* 8, 363; *C.-B.* **1922**, III, 859). — Die *Strahlungs*-Konstanten des Fadens einer Zr-Glühlampe gehen bei 1000° durch ein Minimum. Das Strahlungsvermögen nähert sich gegen 2000° dem eines völlig schwarzen Körpers. Korolkow u. Bartoszewicz. — Die *Elektronenaussendung* als Glühkathode in einer el. Entladungsröhre ist größer als bei Ta, W, Mo. W. North u. H. Loosli (*D. R.-P.* 334463, 4. 2. 1920). Sie hat in Abhängigkeit von der Temp. eine Konstante, deren Wert von dem theoretischen stark abweicht. C. Zwikker (*Akad. Amst.* **35**, (1926) 336). — Sehr schwach radioaktiv. A. Gockel (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1121). Niedrigste Spektralterme: J. C. Mc Lennan, A. B. Mc Lay u. H. Gr. Smith (*Proc. Roy. Soc.* [A] **112**, (1926) 76).

5. *Magnetisches*.— [Die Angaben beziehen sich sicher auf unreines Zr. Peters.] — Diamagn. Magnetisierungszahl auf 1 g At./l — 0.014. St. Meyer (*Physikal. Z.* **26**, (1915) 53). Spez. Susceptibilität des krist. [also wohl der Al-Legierung] (0.075 % Fe) $\chi \times 10^6 = -0.45$. bis 500° fast unverändert, dann etwas kleiner. K. Honda (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1044, 1059). Wahrscheinlichster Wert bei 18° für krist. von E. Merk, D. 6.4, —0.45, von de Haën (0.037 % Fe) —0.35. Die Suszeptibilität wird zwischen —170° und +500° durch die Temp. nicht beeinflußt, nimmt zwischen 500° und 1200° mit wachsender Temp. numerisch ab. M. Owen (*Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 664, 669, 698). Bei 1150° -0.3×10^{-6}. F. H. Loring (*Chem. N.* **109**, (1914) 122). [Aus anderer Quelle?]

6. *Elektrisches und Elektrochemisches.* — Kompaktes *leitet* ziemlich gut, schlechter als Fe, Marden u. Rich (I, 103; II, 654); etwa ebenso wie Messing. Auch aus Pulver schwach gepreßte Pastillen leiten, erhitzen sich aber ziemlich schnell auf Rotglut und verbrennen oberflächlich mit blendendem Licht zu ZrO_2. Wedekind u. Lewis (385). [S. a. J. Koenigsberger u. K. Schilling (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 195).] Schwarzes amorphes leitet nicht, sonstiges sehr schlecht. Marden u. Rich (I, 89; II, 653). Schwarzes amorphes nach C, b) leitet nach Pressen mit 60 t/qcm sehr gut: Widerstand im Durchschnitt 118.6 Ohm. E. Neumann (13); Weiss u. Neumann (256). Gepreßte Pastillen (aus durch Na red. und aus dem Hydrosol erhaltenen) leiten bei niedrigen Spannungen erst nach dem Sintern bei 1000° im Hochvakuum, erhitzen sich dabei in wenigen Sek. auf Rot-, dann auf Gelbglut und verbrennen schließlich mit blendendem Licht. Wedekind mit Lewis (187). — Druck setzt den Widerstand herab. Der negative Druckkoeffizient ist klein. P. W. Bridgman (*Proc. Acad. Wash.* **6**, (1920) 505; *C.-B.* **1921**, III, 21). Widerstand (r) des Fadens einer Zr-Glühlampe zwischen 0° und 1800°: $r = r_0 (1 + 0.00388\,t + 0.00000114\,t^2)$. Korolkow u. Bartoszewicz.

Der *Lichtbogen* (Zr in die Höhlung in der unteren positiven Kohle gebracht) ist sehr lang, blaß und stetig, hat einen matten Kern und einen grünen Mantel. Der positive Krater ist oft groß und blaß; der negative behält seinen Glanz und die dunkle Mitte mit weißem Ring, bis das Metall teilweise oxydiert ist. [S. die andern Merkmale bei ZrO_2.] W. R. Mott (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 291). Der Lichtbogen (70 Amp., 25 Volt) zwischen Elektroden, die aus käuflichem 98 %ig. Zr (Biermann) gepreßt und gefrittet sind, ist unter Atm.-Druck in H sehr unruhig und reißt häufig ab. im Vakuum ruhig, sehr hell, weniger hell in N, in NH_3 gelb gesäumt. E. Neumann (23).

In der *Spannungsreihe* in verd. HCl hat blankes den Platz: Pt, Pd, Ta, Zr, Ag. Wedekind u. Lewis (387); E. Wedekind (*Edelerd.* **2**, (1920) 17).

Werden kleine Kristalle (3 × 5 mm) [sicher unrein] in 3 %ig. H_2SO_4 formiert, so zeigen sie ausgesprochene *Ventilwrkg.* (meist bis 105 Volt) als Anoden in H_2SO_4 und Lsgg. von Natriumwolframat, Lithiumcitrat, Ammoniumborat, $K_2Cr_2O_7$ und Na_2CO_3. L. H. Walter (*Electrician* **71**, (1913)

1057). Blank geschliffenes wird als Anode in verd. HCl ziemlich schnell passiv und überzieht sich mit einer matten, etwas irisierenden Oxydschicht. WEDEKIND u. LEWIS (385).

E. *Chemisches Verhalten.* a) *Elementares Zirkonium.* — Zu S. 7, Z. 1 im letzten Absatz. — Das weiße ist chem. viel träger als das amorphe; wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf Reagenzien schwierig. MARDEN u. RICH (I, 104). — 1. *Verhalten an der Luft.* — Regulinisches oxydiert oder färbt sich bei langem Stehen in der Laboratoriumsluft nicht; poliertes bleibt glänzend weiß wie poliertes Ni. MARDEN u. RICH (II, 654). Solches mit bis 92.6 % Zr ist bei gewöhnlicher Temp. ziemlich luftbeständig, auch in Körnern und als Pulver. Erhitzen an der Luft verträgt nur kompaktes. WEDEKIND u. LEWIS (376). Der Hochglanz der Stäbe nach C, f) [S. 656] bleibt an der Luft erhalten; bei höherer Temp. werden sie oberflächlich, bei sehr hohen Tempp. vollkommen oxd. DE BOER u. FAST (7). Das nach C, h) [S. 657] erschmolzene behält den lebhaften Metallglanz der Bruchflächen bei langem Liegen. Es ist oberflächlich etwas angelaufen, in größeren Stücken messing- bis tombakfarben. Die Farbe wird beim Erhitzen im Thermostaten mitunter blau. E. NEUMANN (25); WEISS u. NEUMANN (266). Das in der Leere geglühte ist nicht pyrophor. Das in ihr verdampfte oxd. sich beim Erhitzen im Bunsenbrenner. E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem.* 87, (1914) 159). — Das nach C, b) [S. 654] durch Ca-Dampf red. entzündet sich bei leichtem Erwärmen und verbrennt explosionsartig unter starker Licht- und Wärme-Entw. zu ZrO_2, das noch kurze Zeit nachleuchtet, BURGER. — Feste Stücke überziehen sich in der Gebläseflamme bei heller Rotglut nur mit einer sehr dünnen bläulichen Schicht; fein gepulvertes verbrennt an der Luft bei Weißglut. MARDEN u. RICH (I, 104; II, 654). Bei längerem Erwärmen des kompakten auf 100° bis 270° tritt Gew.-Zunahme ein durch Aufnahme von N, der dann durch O verdrängt wird. Nach 10 Tagen bei 270° fand H. BAUMHAUER 18.57 % Zr frei, 60.20 oxd., 21.26 O. Ungeschm. verbrennt beim Erhitzen im Glase ziemlich lebhaft, ohne zu verpuffen (Unterschied von amorphem). Schüttet man erhitzte kleine Stücke oder Körner aus einem Reagenzglas, so verbrennen sie unter glänzender Feuererscheinung, ebenso Staub von gepulvertem. Vollständige Oxd. durch Glühen an der Luft gelingt nicht immer. WEDEKIND u. LEWIS (376). Während Stäbe nach C, f) [S. 656] bei höherer Temp. nur oberflächlich oxd. werden und erst bei sehr hoher vollkommen zu ZrO_2 verbrennen, brennen die durch mech. Verarbeitung erhaltenen sehr dünnen Bänder oder Drähte schon in der Flamme eines Streichholzes mit sehr hellem Licht. DE BOER u. FAST (7). Kompakte Stücke nach h) müssen vor dem Gebläse stark erhitzt werden, ehe sie nach mech. Zerfall unter Leuchten verbrennen. Gepulvertes Zr leuchtet schon etwa bei beginnender Rotglut momentan auf und verglüht. E. NEUMANN (30); WEISS u. NEUMANN (268). — Amorphes bleibt bei gewöhnlicher Temp. ungeändert, verbrennt in dunkler Rotglut unter weißem Leuchten, MARDEN u. RICH (I, 89; II, 653); nimmt bei längerem Liegen an der Luft O und vielleicht etwas N auf. Gelindes Erhitzen verbrennt zu ZrO_2 unter starkem Leuchten. Sonstiges chem. Verhalten fast wie das des metallischen. WEDEKIND mit LEWIS (190).

2. *Verhalten gegen Elemente.* — Zu S. 8, Z. 16 v. o. — H [s. a. S. 11 und 674] wird von regulinischem bei Rotglut aufgenommen. WEDEKIND u. LEWIS (378). — Schm. Zr scheint H oder N nicht aufzunehmen. E. NEUMANN (25). — In O verbrennt regulinisches Zr mit blendendem Licht, im geschlossenen Raum

bei dem steigenden O-Druck glatt zu ZrO_2, im offenen unter geringerer O-Aufnahme, so daß neben ZrO_2 wahrscheinlich ein niedriges Oxyd [S. 675] entsteht. Verbrennungswärme des geschm. (Mittel aus 5 Bestt.) 1958.7 cal. oder 44.56 Kal./Aeq.; für BIERMANN'sches 2516.56 bzw. 57.29, teils wegen des Gehalts an H, teils vielleicht wegen Umwandlung des pulvrigen (amorphen) in kristsch. E. NEUMANN (30, 32); WEISS u. NEUMANN (269). — Nimmt man in der Untergruppe des periodischen Systems Ti, Zr, Ce die Oxd.-Wärme als lineare Funktionen der At.-Geww., so fällt die von Zr mit 177.5 WE. um 44 WE. unter die theoretisch zu erwartende (221.5). Wahrscheinlich sind beträchtliche Fehler in den gef. Werten vorhanden. W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **37**, (1914) 534; *Z. anorg. Chem.* **88**, (1914) 283). Gegen Oxd.-Mittel empfindlicher als Ti [nach C, b), S. 654]. LELY u. HAMBURGER (225). — N verbindet sich mit glühendem leicht zu ZrN, DE BOER u. FAST (7); wird unter 1000° nur verhältnismäßig wenig, darüber beträchtlich aufgenommen; in mehreren Stdn. bei 170° keine merkliche Mengen. Das Zr ist bei 500° im Aussehen kaum verändert, wird bei 700° grünstichig. Die Gew.-Zunahme beträgt etwa 1 %, bei 800° etwa 4 %. [S. a. Zr_3N_2.] E. WEDEKIND (*Ann.* **395**, (1913) 177 [II]). — S verbindet sich mit regulinischem über der Bunsenflamme (im evakuierten Rohr) unter heftigerer Rk. und stärkerer Feuererscheinung als mit amorphem. WEDEKIND u. LEWIS (378). — Cl führt im Verbrennungsofen gepulvertes regulinisches nicht ganz vollständig in $ZrCl_4$ über, das sublimiert. Br und J-Dampf wirken bei gewöhnlicher Temp. nicht. J-Dampf oxd. beim Erhitzen, ohne [so auch BAILEY (80)] ZrJ_4 zu bilden. E. NEUMANN (31); WEISS u. NEUMANN (269). Cl und Br geben beim Erhitzen, J erst bei stärkerem die Tetrahalogenide. WEDEKIND u. LEWIS (378). Die Vereinigung mit J erfolgt im evakuierten Gefäß bei 400° bis 500°. DE BOER u. FAST (2). [Weiteres unter ZrJ_4.] — Roter P gibt beim Erhitzen in der Leere unter geringer Feuererscheinung ein fast schwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft nur langsam verglimmt und von W. oder verd. H_2SO_4 nicht angegriffen wird. WEDEKIND u. LEWIS (379). — Amorphes verbindet sich mit N und mit Cl leicht bei dunkler Rotglut, MARDEN u. RICH (I, 89; II, 653); liefert beim Erhitzen mit S unter Feuererscheinung oxydhaltiges ZrS_2 [vgl. S. 24 und Nachträge], reagiert mit Se etwas weniger heftig, mit Cl trotz der viel feineren Verteilung des Zr langsamer als regulinisches unter B. von $ZrCl_4$ und ZrO_2. WEDEKIND mit LEWIS (II, 190). Das beim Red. von Zr mit Mg entstehende Gemenge bildet mit Cl von 100° ab unter Erglühen der ganzen M. und Steigen der Temp. auf 250° ein Sublimat von $ZrCl_4$. R. SCHWARZ u. H. DEISLER (*Ber.* **52**, (1919) 1901). Das eben frei gemachte verbindet sich leicht mit Cl und andern Metalloiden. GARÇON (148). — Verhalten gegen O, N, S und P im Fe s. unter Zr und Fe; gegen Metalle unter G.

3. *Gegen Hydride und Oxyde.* — Über das Verhalten gegen B_2O_3 und SiO_2 s. S. 8. — NH_3 verwandelt gepulvertes kompaktes bei schwacher Rotglut in ein graugrünliches Pulver, das mit W. kein NH_3 entwickelt, wohl aber in der Flamme. WEDEKIND u. LEWIS (378) — Gegen W. sehr beständig, selbst gepulvert und in der Hitze. Nach 12 Stdn. bei 70° war die Gew.-Zunahme äußerst gering. WEDEKIND u. LEWIS (378). Amorphes (aus K_2ZrFl_6 und Na) löst sich in W. zu bläulichen kolloiden Fll. MARDEN u. RICH (I, 89; II, 653). — Gemenge mit einigen Metalloxyden explodieren beim Erhitzen mehr oder weniger heftig. Pb_3O_4 liefert dabei einen Bleispiegel. Mit schwer reduzierbaren Oxyden (wie Cr_2O_3) in der Bunsenflamme keine Rk. WEDEKIND u. LEWIS (381).

4. *Gegen Metallhydroxyde und Salze.* — Zu S. 8, Z. 20 v. u. im 1. Absatz. — Sehr widerstandsfähig gegen Alkalien. LELY u. HAMBURGER (225). Wss. wirken auch in der Wärme nicht; geschm. schließen teilweise auf, leichter bei Zugabe von etwas KNO_3. Wird dieses allein innig mit gepulvertem Zr

verrieben, so erfolgt beim Erhitzen im Reagenzglase kurz nach dem Schm. eine explosionsartige Rk. WEDEKIND u. LEWIS (380). Schm. NaOH, $NaHSO_4$ usw. lösen träge, besser das amorphe. MARDEN u. RICH.

5. *Gegen Säuren.* — Zu S. 8, Z. 10 v. u. im 1. Absatz. — Das regulinische ist unl. in allen Säuren, außer Königswasser und HFl. Ersteres im Übsch. löst in 5 Stdn. höchstens 1 g; ll. in HFl (1 : 1). MARDEN u. RICH (I, 104; II, 654). Nach C, b) [S. 654] sehr widerstandsfähig gegen viele Säuren. Aber HFl greift, selbst bei großer Verd. in der Kälte, konz. H_2SO_4 und Königswasser beim Erhitzen an. LELY u. HAMBURGER (225). L. in sd. konz. H_2SO_4; swl., selbst in der Hitze, in verd. H_2SO_4 sowie in konz. oder verd. HNO_3 oder HCl. COOPER (220). HFl löst kompaktes sofort. Andere verd. Säuren greifen nicht merklich an. Von konz. wirkt HNO_3 auch beim Erhitzen nicht, sd. HCl sehr wenig; konz. H_2SO_4 in der Kälte nicht, beim Erwärmen langsam unter SO_2-Entw., bei schnellem Erhitzen oft sehr heftig (unter Umständen Explosionen). Königswasser oder $KClO_3$ + HCl wirken nicht sofort ein. WEDEKIND u. LEWIS (380). S. a. TIEDE u. BIRNBRÄUER für das nach f) [S. 656]; BAILEY (79). — Amorphes ist sehr beständig gegen verd. Säuren. K. konz. HNO_3 und H_2SO_4 greifen nicht merklich an. WEDEKIND mit LEWIS (II, 190). HNO_3 löst langsam, H_2SO_4 [h. konz. HCl?] schneller, h. HCl (1 : 1) langsam, HFl (selbst verd.) schnell. MARDEN u. RICH ((I, 89; II, 653).

6. *Verschiedenes.* — Zu S. 8, Ende des 1. Absatzes. — Katalysiert die Synthese des NH_3, C. URFER (*Engl. P.* 199030, 7. 6. 1923, Prior. 12. 6. 1922); die Chlorierung org. Verbb. C. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 391). Beim Hydrogenisieren von Ölen unbrauchbar. L. HAMBURGER (*Chem. Weekbl.* **13**, (1916) 2).

F. Reinheit und Charakter. — So lies auf S. 9, Z. 1 im 2. Absatz und fahre gleich fort:

a) *Reinheit.* — Nicht geschm. oder bei hoher Temp. entgastes entwickelt beim Erhitzen stets NH_3, auch auf 1000° in der Leere erhitztes. E. WEDEKIND u. S. J. LEWIS (*Ann.* **371**, (1909) 376, u. Fußnote 21). Mit HCl digeriertes Zr-Pulver schließt nach dem Trocknen H ein, der nach mehrtägigem Stehen in der Leere fortzupumpen ist. BAILEY (80). — [Die Zus. der nach den einzelnen Verff. erhaltenen Prodd. ist im Abschnitt C. angegeben.] Nach KUŽEL u. WEDEKIND (*Am. P.* 1088909) [deutsche Anmeldung, S. 655] dargestelltes geschm. hat 92.64 % metallisches Zr, 2.55 an O, 1.24 an N gebunden; ein anderes 97 Zr. WEDEKIND u. LEWIS (375). Präparat von DE HAËN mit 83.85 Zr als Metall, 11.70 oxd., WEDEKIND u. LEWIS (372); 83.23 (83.61) Zr, 16.14 (15.92) C; von BIERMANN 97.94 (97.65, 97.42) Zr, 1.65 (1.60, 1.60) H. E. NEUMANN (*Dissert.*, 42); WEISS u. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 277). — Das aus den bekannten Mineralien durch die gewöhnlichen Verff. abgeschiedene ZrO_2 enthält kein fremdes Element, O. HAUSER u. FR. WIRTH (*Ber.* **43**, (1910) 1812), außer Hf [s. dieses].

b) *Einheitlichkeit, Zerlegbarkeit.* — Die Kanalstrahlenanalyse (Massenspektrum durch beschleunigte Anodenstrahlen) ergibt Linien für die Isotopen 90, 92, 94, 96 (?) mit den Intensitäten 10, 2, 4, (1). F. W. ASTON (*Nat.* **114**, (1924) 273; *Phil. Mag.* [6] **47**, (1924) 385). — Als Zerfall-Prod. ergibt sich C, denn $Zr(NO_3)_4$-Lsg. entw. mit Ra-Emanation CO_2. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 624; *Am. Chem. J.* **42**, (1909) 150); W. RAMSAY u. F. L. USHER (*Ber.* **42**, (1909) 2930).

c) *Atom.* — Praktisches Atomgew. für 1927 [wie schon vorher] 91.2. DEUTSCHE ATOMGEW.-KOMMISSION (*Ber.* **60**, (1927) 1). — Nun lasse den 3. Absatz von S. 9 folgen und füge an: — Die vielen Unstimmigkeiten in dem At.-Gew. erklären sich durch die Ggw. von Hf. L. MOSER u. R. LESSNIG (*Monatsh.* **45**, (1924) 323). MARIGNAC und WEIBULL bestimmten das Atomgew. an 1 bis 7 % Hf enthaltenden Präparaten. G. v. HEVESY (*Nat.* **113**, (1924) 384). Berücksichtigt man bei den Bestt. von MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 270) den Gehalt von 0.5 % Hf in K_2ZrFl_6, G. v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*Nat.* **123**, (1924) 384), so ergibt sich 91.28. HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (296). Nach $4Ag : ZrCl_4$ (13 Bestt.) 91.76 ± 0.1. Der Wert 92.12 aus $ZrCl_4 : ZrO_2$ (8 Bestt.) dürfte zu hoch sein, weil ZrO_2 Chlor zurückhält. F. P. VENABLE u. J. M. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1605, 1608). Die Arbeitsweise ist in einigen Punkten verbesserungsbedürftig. HÖNIG-

SCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (295). Unter Berücksichtigung von etwa 1 % Hf und nach Richtigstellung einiger Zahlen ergibt sich 91.3. P. E. VENABLE u. J. M. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **46**, (1924) 1833, 2881). Aus $ZrBr_4$: 4 Ag (5 Bestt.) und $ZrBr_4$: 4 AgBr (5 Bestt.) 91.25, unter Berücksichtigung von 0.05 % HfO_2 in dem zur Darst. des $ZrBr_4$ benutzten ZrO_2 : 91.22. O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 293). Aus den Intensitäten der Linien des Massenspektrums [s. unter b)] ber. sich das At.-Gew. zu 91.2, wenn 3 Isotopen, zu 91.4 wenn auch das vierte Isotop berücksichtigt wird. ASTON; G. v. HEVESY (*Nat.* **115**, (1925) 335). Das Aequivalent der Durchlässigkeit für X-Strahlen (1.35), hergeleitet aus der des ZrO_2, spricht für das At.-Gew. 90.6. L. BENOIST u. H. COPAUX (*Compt. rend.* **158**, (1914) 689; *Bull. soc. chim.* [4] **15/16**, (1914) 489). Man kann die At.-Geww. vieler anderer Elemente aus mehreren Teilen zusammengesetzt denken, von denen einer das des Zr (90) ist. H. COLLINS (*Chem. N.* **109**, (1914) 26; **121**, (1920) 219, 243). — Das Element Zr enthält freie At., weil die mol. Anziehung ($\sqrt{a_k} \times 10^2 = 37$) sehr viel höher ist als die Restanziehungen bei den Verbb. J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* **1917**; *Z. anorg. Chem.* **104**, (1918) 142). — At.-Entropie bei 25° 9.5. G. N. LEWIS, G. E. GIBSON u. W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1923) 1008). — Ordnungszahl 40.

d) *Wertigkeit.* — Lies den 2. Absatz von S. 9 und füge an: — Die Koordinationszahl 8 scheint besonders charakteristisch zu sein. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 29).

G. Allgemeines über Legierungen und Verbindungen. — So lies auf S. 9, Z. 1 des vorletzten Absatzes und fahre fort:

a) *Legierungen.* — Zr legiert sich über dem Schmp. des Fremdmetalls nicht mit Pb, Sn, Ag; wohl aber mit Ag, Al und Fe im el. Vakuumofen (von Arsem). Aluminothermisch entstehen durch Red. der Gemenge Legierungen mit Ag, Fe, Ni, Al. Amalgame bilden sich nicht. MARDEN u. RICH (I, 105; II, 653). Im Gegensatz zu Si und Ti scheint sich Fe sehr schwierig zu legieren. WEDEKIND u. LEWIS (379). Legierungen wurden mit Al, Sn, Pb, Ni, Cu, Au; nicht mit Sb und Zn erhalten. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 222). Zr hat große Verwandtschaft zu den Edelmetallen. A. L. KEEPART (*Engl. P.* 5504, 15. 4. 1887). — Erhitzen von Briketts aus dem Erzgemisch, C und Flußmitteln derart, daß eine im wesentlichen Al_2O_3 enthaltende möglichst neutrale Schlake entsteht. R. W. STIMSON u. W. BORCHERS (*Engl. P.* 247634, 6. 11. 1924). Aus dem Gemenge der Oxyde aluminothermisch (Al, Cr, W, Mn, Fe, Ni, Cu) oder mit C durch el. Widerstandserhitzung (Cu). K. METZGER (*Über Zirkon- und W-Legierungen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 5, 52). Aluminothermisch aus ZrO_2 und den Sulfaten, Phosphaten oder Carbonaten anderer Metalle. S. J. LUBOWSKY für METAL & THERMIT Co. (*Am. P.* 1593660, 12. 4. 1924). Bis 40 % Zr aufweisende Legierungen entstehen aus oxydischen Zr-Mineralien und Metallsulfiden (Fe, Mn, Cu, Mo usw.) bei 1400° bis 1800°. Zur vollständigen Entschwefelung wird im Luftstrom erhitzt oder mit CaO, $CaSO_4$ oder $CaFl_2$ verschlackt. R. H. MC KEE für J. G. DONALDSON (*Am. P.* 1565280, 28. 7. 1921). [S. a. bei den einzelnen Legierungen.] — Aus alkal.-weinsauren Lsgg. der Sulfate scheiden sich keine Legierungen mit Zn, Sn, Cu, Hg; aus ebensolchen von $ZrOCl_2$ und $FeCl_2$ keine Legierung mit Fe ab. R. KREMANN, J. LORBER u. R. MAAS (*Monatsh.* **35**, (1914) 589, 585, 588). — Zusatz wachsender Mengen Zr zu anderm Metall steigert schnell die Härte und Sprödigkeit. Dagegen sind Zr-arme Legierungen gewöhnlich zähe, dehnbar und leicht schleifbar. METZGER (30).

b) *Verbindungen.* — Zu S. 9, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Über die Verarbeitung von Mineralien auf Verbb. s. S. 12 ff., über Lumineszenz und katalytische Wrkg. von ZrO_2 S. 12, über die Rkk. der Salze S. 19 ff., und auch die Nachträge. — Der el. Flammenbogen (25 Amp., 60 Volt; ZrO_2 oder $ZrFl_4$ in einer Vertiefung der oberen positiven Kohle)

wird am Kern kräftig blau, in der Hülle gelbweiß (Dicke 1.8 mm, 13 mm über der positiven Kohle) gefärbt. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 371). Die Lichtstärke des Magnetitbogens wird durch 50 % ZrO_2 von 300 auf 650 H.-K. erhöht, sinkt auf die ursprüngliche Helligkeit durch 70 % und wird 100 bei 100 %. B. MONASCH (*J. Gasbel.* **53**, (1910) 1122). — Der Brechungsindex aller untersuchten Verbb. ist etwas größer als bei Hf. G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* 59, (1926) 1891).

Zu S. 9, Ende des vorletzten Absatzes. — Die meisten gewöhnlichen Salze sind als Zirkonyverbb. zu betrachten. CHAUVENET. [Näheres bei den einzelnen Salzen.] In Lsg. sind die Rkk. (An = einwertiges Anion) [Näheres bei $ZrOCl_2$, S. 733], die zur B. von Komplexen führen, anzunehmen: $ZrAn_4 + 4H_2O \rightleftarrows Zr(OH)_4 + 4HAn$; $2ZrAn_4 \rightleftarrows ZrAn_4.ZrAn_2^{++} + 2An^-$; $2ZrAn_4 \rightleftarrows ZrAn_6^{--} + ZrAn_2^{++}$. M. ADOLF u. W. PAULY (*Koll. Z.* **29**, (1921) 174). — Die Adsorption von UX_1 an Blutkohle wird durch $ZrOCl_3$ beeinträchtigt [s. Th-Verbb.]. H. FREUNDLICH, W. NEUMANN u. H. KAEMPFER (*Physikal. Z.* **15**, (1913) 537). — Nicht radioaktiv. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* **42**, (1909) 147). [S. dagegen Zr, S. 661.] — Röntgenstrahlen werden sehr gut zurückgehalten. KAESTLE bei L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 226). — *Physiologisches:* Tuberkulose wird durch $ZrCl_4$ (2 ‰ige Lsg.) nicht deutlich beeinflußt. L. RÉNON (*Bull. gén. Thér.* **166**, (1913) 861; *Chem. Ztg.* **38**, (1914) II, 454). Einw. auf Bakterien: PH. EISENBERG (*C.-B. Bakteriol.* [I] **82**, (1918) 69; *C.-B.* **1919** I, 103).

H. Verwendung des Zirkoniums und seiner Verbindungen. a) *Übersichten.* — So lies auf S. 9, Z. 1 im letzten Absatz und fahre fort: — C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **35**, (1911) 1261); A. C. MEYER (*Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 791; *Chem. N.* **112**, (1915) 30); ANONYMUS (*Eng. Min. J.* **105**, 330; *Z. angew. Chem.* **31**, (1918) 363 [An.]); J. W. MARDEN; u. M. N. RICH (*U. S. Bur. Mines* **1920**); R. E. KIRCHNER (*Chem. Ztg.* **46**, (1922) 380); F. C. NONAMAKER (*Chem. Met. Engng.* **31**, (1924) 131).

b) *In der Beleuchtungs- und Heizungstechnik.* — So lies auf S. 9 im letzten Absatz und füge an die einzelnen Verww. an:

α) *Für Drummond'sches Licht und Verwandtes.* — Das Zirkonlicht ist fünfzigmal so stark wie das eines gewöhnlichen Schwalbenschwanzbrenners. Sein Spektrum umfaßt die Frauenhofer-Linien A bis H. E. LINNEMANN (*Monatsh.* **6**, (1885) 899). ZrO_2 im Blériot-Licht für Automobile (An.), in Gemischen zum Sichtbarmachen (durch Lumineszenz) ultravioletter Strahlen. O. VOGEL (*D. R.-P.* 221489, 4. 3. 1909). Verbb. als aktivierende Stoffe in MgS-Pyrophoren [S. 627].

δ) Für *Glühkörper* und *-fäden.* — Zur Entfernung von störenden Beimengungen (besonders O) zerkleinert man Zr mech. oder durch den el. Lichtbogen äußerst fein, preßt in Formen, brennt vor und sintert längere Zeit in indifferenter Atm. durch allmähliches el. Erhitzen bis nahe zum Schmp. EHRICH & GRAETZ u. E. PODSZUS (*D. R.-P.* 289063, 12. 1. 1913). Zr-W für Glühlampenfäden. COMP. DES LAMPES (*Franz. P.* 602627, 26. 8. 1925, Prior. 30. 8. 1924). Zr (durch thermische Dissoziation von ZrJ_4) als Überzug auf W-Glühfäden. N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABR. (*Franz. P.* 604391, 9. 10. 1925, Prior. 21. 7. 1925). Wenig ZrO_2 als Beimengung zum WO_3, aus dem W-Glühfäden hergestellt werden. A. JUST für GEN. ELECTRIC Co. (*Am. P.* 1585497, 23. 2. 1924). El. Glühfäden aus Zr-Fe, zweckmäßig mit wenig Ti oder Al, RARE METALS RED. Co. (*D. R.-P.* 335887, 15. 1. 20), J. L. BROWN (*Am. P.* 1151160; *Eng. Min. J.* **100**, (1915) 639); mit 40 bis 90 % Zr. (An.). [S. a. unter Zr und Fe.] Man löst das Phosphat in Alkali unter Zusatz von H_2O_2 oder org. Verbb. (Alkohole, Säuren und Komplexe). NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP PHILIPS' GLOEILAMPEN FABRIEKEN (*Engl. P.* 238543, 8. 8. 1925, Prior. 13. 8. 1924). [S. a. beim Hydroxyd, S. 698]. [Über Verw. des ZrO_2 als Träger von seltenen Erden in Glühkörpern s. S. 642.] — Man überzieht den C-Faden der el. Glühlampen mit Zr oder benutzt ein C-armes Carbid. HOLLEFREUND & Co. (*D. R.-P.* 137568, 2. 2. 1901 und viele Zusätze); auch bei C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 730). [Solche „Zirkonlampen" sind eine Zeitlang auch als „Wolframlampen" vertrieben worden. PETERS.] ZrC hat sich für Glühfäden nicht bewährt. WEISS (220).

ε) In el. *Endladungsröhren* sind Glühdrahtkathoden aus Zr oder Zr-Legierungen widerstandsfähiger als solche aus W, Mo oder Ta, halten größere Belastungen aus und liefern mehr Elektronen. W. NORTH u. H. LOOSLI (*D. R.-P.* 334463, 4. 2. 1920).

ζ) *Bogenlichtkohlen* erhalten saure Alkali- oder Erdalkalizirkonate als Leuchtzusätze. VER. CHEM. FABRIKEN LANDAU, KREIDL, HELLER & Co. (*D. R.-P.* 278731 (1913); *Chem. Ztg.* **38**, (1914) II, 558). [Vgl. unter G, b).]

η) Als *Blitzlichtpulver* (rauch- und geruchlos, spektralrein, mit hoher Abbrennungsgeschwindigkeit) fein verteiltes Zr im Gemenge mit dem Nitrat oder Perchlorat. E. WEDEKIND u. GEKA-WERKE (*D. R.-P.* 293998, 24. 3. 1914). Hat sich bewährt. E. WEDEKIND (*Edelerd.* **2**, (1920) 27).

ϑ) $Zr(OH)_4$ als Zusatz zur $Fe(OH)_3$-Reinigungsmasse für *Leuchtgas*. E. K. RIDEAL u. H. S. TAYLOR (*Engl. P.* 130654, 2. 3. 1918).

ι) Beim *Heizen* durch flammenlose Oberflächenverbrennung feuerfeste M. mit unveränderlicher Porosität aus ZrO_2 oder dieses enthaltenden Stoffen. O. KNÖFLER & Co. (*D. R.-P.* 284395, 21. 2. 1914).

b) *Anderweitige Verwendung.* — Statt dieses Abschnitts auf S. 10 oben und zu seiner Ergänzung lies Folgendes:

c) *In der Metallindustrie.* — Hierzu b, ζ) von S. 10. Die Verw. zu feuerfesten App. und Auskleidungen beim Verhütten von Erzen und Schm. von Metallen s. unter d).

α) Als *Platinersatz* dient reines hämmerbares Zr, (An.); eine M. von hohem Schmp. und dem Zr ähnlichen Eigenschaften, die durch Sättigen von geschm. C-reichem Fe mit Zr-Verbb. und Entfernen des Lösungsmittels durch Herausbrennen oder durch Säuren entsteht. NORTH KOMMANDIT-GES. (*D. R.-P.* 288969, 29. 7. 1914).

β) Eisen, Stahl, Cu usw. werden durch Zr fester. WEIS (226). *Stahl* wird durch Zr besser als durch irgendein anderes Mittel gereinigt. F. M. BECKET (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 264). O und N werden ihm entzogen. K. METZGER (*Über Zirkon- u. W-Leg., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 18) Zum Desoxd. dient die Legierung des Zr mit Si oder Fe und Si. M. CORSE (*J. Ind. Eng. Chem.*, Sept. **1926**; *Chem. Ztg.* **50**, (1926) 820). S, der Rotbruch beim Warmwalzen veranlaßt, wird durch Zr (0.15 bis 0.50 % bei bis 0.05 % S) oder seine Si-Legierung (44.53 % Zr, 50.77 Si, 1.70 Ti, 2.54 Fe, 0.48 C) unschädlich gemacht. F. M. BECKET für ELECTRO METALL. Co. (*Engl. P.* 202279, 16. 6. 1923). Nach Zusatz der ber. Mengen Zr lassen sich noch Stähle mit 0.32 % S zufriedenstellend verwalzen, weil die emulsionsartigen Einschlüsse fast völlig verschwinden. Auch O, N und P werden unschädlich. Am wirksamsten ist eine C-arme Fe-Legierung mit 10 bis 40 % Zr, 45 bis 70 Si. A. L. FEILD (*Met. Ind. Lond.* **23**, (1923) 197; *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* **1924**, Nr. 1306, 1). Der S wird unter B. einer in Säuren unl. M. gebunden. BECKET (265). Auch Stähle mit 0.05 % P und mehr werden durch 0.02 bis 0.5 % Zr in den phys. Eigenschaften wesentlich verbessert. ELECTRO METALL. Co. (*Franz. P.* 567421, 14. 6. 1923). Man benutzt Zr-Mn-Si. FR. M. BECKETT für ELECTRO METALL. Co. (*Am. P.* 1553020, 22. 5. 1922). ZrC und ZrFe eignen sich zur Darst. von Zr-Stählen. WEISS (225). [S. a. J. GARÇON (*Bull. soc. d'encourag.* **131**, (1919) 148)] [Weiteres unter Fe und Zr.] Zr als Zusatz (mit Rh zusammen) von Ni-Cr-(V-)Stählen. SOC. CENTRALE DES ACIERS FENCHELLES (*Franz. P.* 517362/3, 27. 2. 1920, Prior. 31. 10. 1919; *C.-B.* **1921**, IV, 350).

γ) Auch *andere Legierungen* werden durch Zusatz von Zr verbessert. Es erhöht die Härte von Mo-Si (-Ni-Si, -Co-Si). NORSKE MOLYBDEN PROD. A./S. (*Engl. P.* 203693, 20. 3. 1922; Prior. 26. 3. 1921). Lagermetalle aus Pb, Sn, Sb erhalten kleine Zusätze, C. F. BEYER (*Engl. P.* 22199, 16. 11. 1894); Fe-Al. CALORIZING CORP. OF AMERICA (*Engl. P.* 184840, 19. 4. 1921; *C.-B.* **1923**, II, 97). — Zum Veredeln von Kupferlegierungen dient Zr allein oder mit seinem Carbid, Borid oder Silicid. P. GOLDSTEIN (*D. R.-P.* 302962, 24. 12. 1912). Zr als Zusatz zu Messing, Bronze, Cu, Fe zwecks Desoxydation und Erhöhung der Säurebeständigkeit, L. WEISS (*Engl. P.* 29376 (1911); *Rev. Mét.* **9**, (1912) Extr., 427); zu einer Zn-Cu-Fe-Mn-Legierung. P. PEYNETTI u. SOC. ANON. STABILIMENTI BIAK (*Engl. P.* 125397, 9. 4. 1919; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 727). — Zr zur Herst. von Ni- und Co-Legierungen. H. S. COOPER (*Am. P.* 1221769; *Met. Chem. Engng.* **16**, (1917) 660). [S. unter Zr und Ni.]

δ) In der *Metallgießerei* dient Zr (auch in Legierung) zum Desoxydieren (statt Ti) zwecks Erzielung gesunder Güsse. A. LESMÜLLER (*D. R.-P.* 231002. 18. 4. 1909); L. WEISS (*Am. P.* 982326 (1910); *Chem. Ztg.* **35**, (1911) II, 164).

ε) Als *Polier-* und *Schleifmittel* dient ZrO_2, L. WEISS (*D. R.-P.* 230757, 5. 6. 1910); zusammen mit Al_2O_3 in der Schmelze mit Bauxit, in der der größte Teil des Fe und Si red. ist. L. E. SAUNDERS u. R. H. WHITE für THE NORTON Co. (*Am. P.* 1240490/1; *Met. Chem. Engng.* **17**, (1917) 607; *Norw. P.* 3132, 24. 8. 1918). $ZrSiO_4$ als Schleifmittel: A.

Bigot (*Céramique* **21**, (1919) 191). Porzellenmassen mit ZrO_2 und $ZrSiO_4$ statt Flintstein: R. F. Geller u. B. J. Woods (*J. Am. Ceram. Soc.* **4**, (1921) 842; *C.-B.* **1922**, II, 625). — ZrC ist Schleifmittel. Es schneidet Glas wie Diamant, splittert aber leicht. Weiss (224).

d) *In der Elektrotechnik.* — ZrO_2 als Isolierstoff in el. Öfen, statt SiO_2, das bei 3000° glatt schm., L. Weiss (mit R. Lehmann) (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 224); zum Einbetten der Widerstandsdrähte el. Öfen, E. Fuchs (*D. R.-P.* 429386, 5. 12. 1924); als Hauptbestandteil einer el. Isoliermasse. H. H. Buckman u. G. A. Pritchard (*Am. P.* 1370276, 10. 10. 1919). [S. a. S. 645.] Porzellanmassen für elektrotechn. Zwecke, die ZrO_2 statt des freien SiO_2 enthalten, sind gegen mech. Einflüsse und plötzliche Temp.-Änderungen widerstandsfähiger. Die el. Eigenschaften ungeändert. R. Twells u. C. C. Lin (*J. Am. Ceram. Soc.* **4**, (1921) 195). $ZrSiO_4$ als Zusatz zu feuerfesten isolierenden M.M. aus Mineralien der Sillimanitgruppe. F. H. Riddle (*Franz. P.* 606025, 21. 10. 1925; *C.-B.* **1926**, II, 1175). Rohr aus ZrO_2 mit etwas Y_2O_3 [früher als Nernststifte benutzt] nach Anheizung als Erhitzungswiderstand im el. Ofen. J. A. Harker (*Chem. N.* **106**, (1912) 85). [S. a. unter d).] In Mischung mit Graphit als el. Heizmasse zur Erzeugung höherer Tempp. als mit Kryptol. Weiss (mit Lehmann). — ZrO_2 im Kohlenelement mit festem Elektrolyten. P. Bechtereff (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 873).

e) *Als feuerfester Stoff.* — Hierzu S. 10, Z. 9 und 10 v. o. — Verwendbarkeit von ZrO_2. H. C. Meyer (*Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 791; *Chem. N.* **112**, (1915) 38); E. H. Rodd (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) R., 213); E. Coley (*ebenda*, 254); A. Deyerlein (*Tonind.* **48**, (1924) 1036) [nur Wiedergabe einiger Angaben von Weiss]. Feuerfeste Geräte aus geschm. E. Podszus (z. T. mit G. Masing) (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 153). Hochfeuerfeste Körper aus Hf-freiem ZrO_2. H. Gerdien für Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 434596, 18. 5. 1923). Zusatz von P-freiem $ZrSiO_4$ erhöht die Festigkeit von MgO-Tiegeln bedeutend. L. Jordan, A. A. Peterson u. L. H. Phelps (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* (1926), *Advance Copy*). ZrO_2 für Tiegel (auch mit Ton), Steine (75 % ZrO_2, 16.6 SiO_2, 3.6 Al_2O_3 usw.), Mörtel (mit 10 % Ton). M. Sheppard (*J. Am. Ceram. Soc.* **6**, (1923) 294). Emaillierte Gefäße aus rohem Zirkon. G. Kallen (*D. R.-P.* 433199, 15. 2. 1924, Prior. 13. 6. 1923). — Die Schwindung von Rohgut mit 84 % ZrO_2 beträgt bei SK. 30 9 bis 10 %, für 90 %ig. bei SK. 41 bis 42 14 bis 15 % (zuletzt Schm.). Mit org. Bindemitteln geformte Gefäße schwinden wenig. R. Rieke (*Sprechsaal* **41**, (1908) 214). 99.95 und 84 %ig. schwindet bei 1427° um 9 %, ein Gemenge aus 60 % trocknem und 40 % feuchtem 84 %ig. um 3 %, aus 93 % 95 %ig. und 7 % Kaolin um 12 %. H. C. Meyer (*Chem. N.* **112**, (1915) 38; *Chem. Ztg.* **40**, (1916) II, 109). — Nach Trocknen und 2stündigem Erhitzen auf 1600° schm. ein Gemenge von ZrO_2 mit 50 % MgO, nicht eins mit 88 % MgO und 2 % $MgCl_2$ (Lsg. von 26.5° Bé.), ebensowenig die Mischung von ZrO_2 mit der Lsg. von $MgCl_2$ oder Na_2SiO_3, auch nicht ZrO_2 in Ggw. von W.-Dampf. H. C. Meyer. — Ziegel aus ZrO_2 (Gemisch von grobem und mit W. fein gemahlenem) sind nicht völlig widerstandsfähig gegen Sintern und Springen, besser als die aus MgO, wenn auch vielleicht weniger wärmeleitfähig, nicht so gut wie die aus Carborund. C. H. Meyer. Geräte aus ZrO_2 sind nach dem Brennen bei 1450° mech. sehr fest und halten etwa 2000° aus. Sie werden bei dieser Temp. allmählich elektrol. leitend und reagieren mit Kohle. R. Rieke (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 1019 [II]). Sie sind widerstandsfähiger als solche aus SiO_2; schm. Alkalihydroxyde greifen erst nach längerer Zeit an. B. von Rissen kann durch vorheriges Erhitzen auf 2000° vermieden werden. Wird dabei der Lichtbogen benutzt, so tritt ZrC auf, wenn nicht geschm. ZrO_2 Elektrode ist. Werden die vorgebrannten Gegenstände in H_3BO_3 getaucht, so genügt ein zweites Brennen bei 2100°, während sonst 2500° erforderlich sind. W. M. Münzinger (*Techn. Ind.* **1922**, 40).

Man macht reines *Zirkoniumdioxyd* mit W. an, formt unter starkem Pressen und brennt, O. Knöfler & Co. (*D. R.-P.* 285934, 22. 1. 1913); oder (Zus. 287554, 29. 11. 1913) mahlt das Preßgut fein, rührt mit W., A. o. dgl. an, gießt und brennt. Nach dem Brennen kann man mit einer Glasur aus ZrO_2 im Gemenge mit Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 usw. überziehen. O. Knöfler & Co. (Zus.-P. 287276, 24. 1. 1913). Man macht mit Lsgg. von $ZnCl_2$ oder besser Aluminiumoxychlorid statt mit W. an, A. G. Betts (*Am. P.* 1585826/7, 3. u. 12. 3. 1923); 90 %ig. ZrO_2 mit org. Bindemitteln. Rieke (I). Zur Herst. von Tiegeln, die bei 2300° nicht schm. und gegen Schwankungen der Temp. sehr unempfindlich sind, mischt man gallertartiges $Zr(OH)_4$ mit Stärkekleister und die 9 bis 10 % ZrO_2 enthaltende M. mit gereinigtem und geglühtem ZrO_2, formt, trocknet, erhitzt von 50° an allmählich höher und brennt über 2000°. R. Bayer (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 485). Man kann das $Zr(OH)_4$ entbehren und die Tiegel gießen. Rieke (II). [S. dazu G. Keppeler (*Z. angew. Chem.* **23**,

(1910) 1020).] Solche Tiegel sind brüchig und haben eine Porosität von mindestens 12 bis 15 %. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Über die Herst. feuerfester Geräte aus Zirkondioxyd, Coburg* **1916**, 2 [I]). Mischen von kolloidem ZrO_2 mit der Lsg. der Phosphate des Ca, Mg oder Al in H_3PO_4, Formen, Brennen bei Rotglut. A. WOLFSHOLZ (*Franz. P.* 602475, 25. 8. 1925).

Für die Verw. zu Tiegeln ist die Vorgeschichte des ZrO_2 von Bedeutung. Die aus 10 Stdn. bei 1400° geglühtem zeichnen sich durch größere Feuerbeständigkeit, die aus bei 900° bis 1000° geglühtem durch geringere Porigkeit aus. Bis 1900° gut brauchbare lassen sich aus natürlichem (88.53 % ZrO_2, 11.48 SiO_2, 4.65 Fe_2O_3, 0.58 Al_2O_3) herstellen. Bei höherer Temp. erweichen sie, werden blasig und lassen SiO_2 verdampfen. Weniger plastischem Gut wird vor der Verarbeitung 1 % trockne Stärke zugesetzt, wodurch aber die Porigkeit des Scherbens erhöht wird. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 198, 208 [II]; I, 28). Plastizität wird [s. a. unter ZrO_2] durch Naßmahlen und Anätzen mit Säuren (weniger gut mit Alkali) erzielt; auch wieder hergestellt, wenn sie durch Altern (bei 100° in einigen Stdn.) verschwunden ist. Geeignet sind auch $Zr(NO_3)_4$, $Zr(SO_4)_2$, $ZrFl_4$, $ZrCl_4$. Die Festigkeit der bei 1800° bis 2000° gebrannten Tiegel ist die des Porzellans. Aus rohem natürlichen ZrO_2 gegossene und gebrannte Hohlkörper sind nur bis etwa 1600° brauchbar. O. RUFF u. J. MOCZALA (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 163). [Über den Einfluß fremder Oxyde s. weiter unten.]

Um B. von Rissen zu vermeiden, wird vor dem Verformen über 2000° vorgebrannt. Garbrand bei 2300°, nach Überziehen mit H_3BO_3 oder H_3PO_4 bei 2100°. Zur Erhöhung der Plastizität wird trocken gemahlenes feines Pulver (Teilchengröße 1 μ) mit Sol, das durch Anätzen der Pulvermassen mit Säuren oder Basen erhalten ist, vermahlen und dialysiert. Man formt dann Tiegel usw. und brennt (bis zum Schm.) bei 2300° bis 2400°. E. PODSZUS (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 17; *Koll. Z.* **20**, (1917) 65). Baddeleyit wird wie Zirkon [s. weiter unten] behandelt. A. BIGOT (*Franz. P.* 546913, 7. 2. 1922). Man erhitzt die mit einem Bindemittel geformte M. zwischen Kohleelektroden auf helle Rotglut und schm. dann bei hoher Stromstärke und Spannung. A. L. DUVAL D'ADRIAN für A. L. DUVAL D'ADRIAN CHEM. Co. (*Am. P.* 1430724, 25. 2. 1921). Man erhitzt die Mineralien auf sehr hohe Temp., behandelt mit 0.1 % H_2SO_4 haltigem W., mahlt, formt unter Zusatz von Dextrin oder Teer und H_3BO_3, H_3PO_4 usw. SOC. D'ÉTUDE DES AGGLOMÉRÉS (*Engl. P.* 223573, 15. 10. 1924, PRIOR. 17. 10. 1923). — Enthält ZrO_2 etwas SiO_2, so muß man noch soviel SiO_2 zusetzen, daß der Gehalt daran 33 % wird. Diese Mischung ist nahezu so feuerfest wie ZrO_2 allein. [Vgl. a. den Nachtrag zu S. 56.] E. W. WASHBURN u. E. LIBMAN (*J. Am. Ceram. Soc.* **3**, (1920) 634). Über 1900° werden SiO_2 enthaltende Tiegel weich und blasig unter Verdampfen des SiO_2. RUFF u. LAUSCHKE (I, 28). Tiegel aus gesintertem reinen ZrO_2 mit 4 % Kaolin zum Schm. von Pt, Rh, Cr, SiO_2 im Hochfrequenz-Ofen. Zur bessern Widerstandsfähigkeit gegen plötzlichen Wechsel der Temp. eingesetzt in einen Tiegel aus Alundum oder Porzellan mit Zwischenpackung von ZrO_2. JORDAN, PETERSON u. PHELPS.

Zirkoniumsilikat als feuerfester Stoff: A. BIGOT (*Céramique* **21**, (1919) 191). Geeignet ist der brasilianische Zirkit als gewachsenes Erz oder [besser] Favas. E. H. RODD (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) R., 213). Man brennt natürlichen Zirkon, mahlt, entfernt Fe durch einen Magneten, seine Verbb. und andere (von Al, Mn usw.), die den Schmp. erniedrigen würden, durch verd. Säuren, wäscht, mischt mit Bindemitteln (Dextrin, Gummi, Stärke, Wasserglas, CaO, plastischem Ton), formt und brennt bei 1400° bis 1700°. A. BIGOT (*D. R.-P.* 379098, 8. 7. 1920). Man macht vor dem Formen mit einer flüchtigen Fl. das fein gepulverte Mineral oder sein Gemenge mit grobkörnigem oder mit andern feuerfesten Stoffen an. BUCKMAN & PRITCHARD INC. (*Franz. P.* 527237, 15. 11. 1920).

Von *Zusatzstoffen* hat wohl die Allg. Elektriz.-Ges. einige Jahre vor 1909 Alkali (und MgO ?) benutzt. Macht man eine Mischung von 9 T. ZrO_2 und 1 T. MgO mit 10 %ig. H_3PO_4 zu einem steifen Brei an, formt, trocknet und brennt bei 1500° bis 1900°, so sind die Tiegel sehr widerstandsfähig gegen plötzliche Schwankungen der Temp. und schm. KOH und $KHSO_4$. L. WEISS (teilweise mit R. LEHMANN) (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 221). Unter Zusatz von Stärke und MgO hergestellte Tiegel sind im Vakuum-Widerstandsofen brauchbar bis 2200°; nützlich zum Schm. von W-Legierungen, bei Best. der Sdpp. von Fe, Mn, Co, Ni. O. RUFF (mit H. SEIFERHELD u. O. BRUSCHKE) (*Forschungsarb. Ingen.-Wesen*, Heft **147**, (1913); *Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 389). Man mengt gleiche Teile ZrO_2, MgO und Al_2O_3; Ton als Bindemittel. E. T. FERNGREN (*Am. P.* 1324546, 26. 2. 1915). Ziemlich dichte Scherben erhält man durch Zusatz kleiner Mengen MgO oder BeO; sehr dichte Scherben (bei den folgenden Fertigbrenntempp.) mit 1 % Al_2O_3 (2000°), 1 % ThO_2 (2200°), 1 bis 3 % Y_2O_3 (2400°). Größere Zusätze erhöhen die Porigkeit. SiO_2 wirkt ungünstig. G. LAUSCHKE (*Über die Ver-*

arb. von Zirkondioxyd zu hochfeuerfest. dicht. Gegenständen, Dissert., Danzig **1915** [Weida i. Th. 1916]); RUFF u. LAUSCHKE (I, 28; *Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 73). Man mengt ZrO_2 (z. B. aus basischem Sulfat erhaltenes) mit etwas Erdalkalioxyd (bis 5%), formt, sintert bei 1300° oder glüht bei 2000°, mitscht mit etwas (5% und mehr) nicht geglühter M., formt wieder und glüht über 1350°. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-(AUER-)GES. M. B. H. (*Engl. P.* 245101, 16. 12. 1925; 246480, 21. 1. 1926; *Franz. P.* 610949, 24. 12. 1925; Prioritäten vom 24. 12. 1924, 23. 1. u. 1. 10. 1925). Dem zu verformenden und zu brennenden ZrO_2 wird ein gut wärmeleitender feuerfester Stoff (SiC oder el. geschm. Al_2O_3) zugesetzt. DR. NORTH, KOMM.-GES. (*D. R.-P.* 340303, 15. 11. 1919; 344840, 17. 7. 1914). Man brennt ein Gemisch von ZrO_2 mit Al_2O_3 oder Chromit, O. HUTCHINS für THE CARBORUNDUM Co. (*Am. P.* 1362316/7, 7. 1. u. 24. 3. 1920), oder Sillimanit [$Al(AlO)SiO_4$]. F. J. TONE für THE CARBORUNDUM Co. (*Am. P.* 1362274, 24. 2. 1920). ZrO_2 wird zu andern feuerfesten Stoffen gefügt. H. H. BUCKMAN u. S. A. PRITCHARD (*Am. P.* 1375077, 9. 10. 1919); M. L. HARTMANN für THE CARBORUNDUM Co. (*Am. P.* 1376091, 17. 5. 1920; *Chem. Ztg.* **45**, (1921) II, 266). Tiegel aus Ton unter Zusatz von ZrO_2 (und zweckmäßig Sand zur Minderung des Schwindens beim Brennen) sind nach dem Brennen bei 1900° (vorteilhaft höher) geeignet für basische und saure Schmelzen. WEISS (222). Zement aus 45% oder weniger Rohzirkon (74% ZrO_2, 3.8 Fe_2O_3, 3.6 Al_2O_3, 17.6 SiO_2), 45% oder mehr geglühtem und 10% Ton hat nach dem Brennen große Zug- und Druckfestigkeit. Geeignet zu Verschlüssen für Fe-Schmelzöfen (um 25% haltbarer als solche aus Schamotte). M. SHEPPARD (*J. Am. Ceram. Soc.* **4**, (1921) 662; *C.-B.* **1922**, II, 79). — Man mischt gemahlenes natürliches ZrO_2 mit einem Gemenge von Gips (gebrannt und gemahlen) und Eisenoxyden oder gepulvertem Fe, befeuchtet mit W., formt und sintert die erhärtete Masse. A. DESGRAZ (*D. R.-P.* 309707, 7. 3. 1916).

Anwendung in App. — [S. a. teilweise vorher, sowie bei Th.] — Feuerfeste Tonwaren werden mit ZrO_2 überzogen. H. HERZFELD (*D. R.-P.* 289992, 8. 2. 1914). ZrO_2 für feuerfeste Anstriche. G. KALLEN (*D. R.-P.* 402020, 3. 2. 1923). — Zu Widerstandsrohren für el. Schmelzöfen ist ZrO_2 [wohl nicht rein] weniger geeignet als zu Tiegelöfen mit Kohlegrießwiderständen. M. SIMONIS (*Sprechsaal* **41**, (1908) 210). — Zu Ofenauskleidungen. H. C. MEYER. Öfen mit Futter aus plastisch gemachtem ZrO_2, besonders im Gemenge mit Al_2O_3, ThO_2 oder Y_2O_3 sind für 2250° bis 2400° brauchbar, wenn sie mit dem Gasgebläse geheizt werden und die Temp. langsam gesteigert wird, bis 2800° bei Anw. von W-Heizkörpern. O. RUFF (*Met. Erz.* [2] **12**, (1924) 272). Roherz mit möglichst viel ZrO_2 zur Ausfütterung von Drehrohröfen zu Herst. von Zement. DR. NORTH, KOMMANDIT-GES. (*D. R.-P.* 298798 (1915); *Chem. Ztg.* **41**, (1917) II, 287). — ZrO_2-haltige Gemenge als Auskleidung der Schamottesteine metallurgischer (besonders Martin-)Öfen. G. KALLEN (*D. R.-P.* 422577, 14. 2. 1924). Zirkit-Ziegel haben höhern Schmp., größere Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion, geringere Wärmeleitfähigkeit und einen niedrigern Ausdehnungskoeffizienten als Magnesitziegel. (*Eng. Min. J.* **105**, 330; *Z. angew. Chem.* **31**, (1918) 363). — Zinkretorten mit 5% ZrO_2, M. ENGELS (*Am. P.* 1136519; *Eng. Min. J.* **99**, (1915) 896); mit ZrO_2-Überzügen. J. A. AUDLEY (*Trans. Ceram. Soc.* **18**, (1918) 19) 468; *J. Soc. Chem. Ind.* **39**, (1912) A., 237). Zusatz von 5 bis 40% ZrO_2 zum Graphit für Schmelztiegel verbessert die Widerstandsfähigkeit gegen schroffen Temp.-Wechsel und gegen chemische Einww. E. KÖTTERITZSCH (*D. R.-P.* 298682 (1915); *Chem. Ztg.* **41**, (1917) II, 302). — Geschm. ZrO_2 für App. zur Elektrolyse geschm. Alkalihalogenide. DEUTSCHE GOLD- U. SILBER-SCHEIDE-ANST. VORM. ROESSLER (*D. R.-P.* 291240 (1914)).

f) *Für Gläser und Emails.* — Glas läßt sich (Verss. mit GRÜNZWEIG) erhalten aus ZrO_2, Alkali und SiO_2, also ohne CaO, sowie mit ZrO_2 an Stelle von SiO_2. Auch porzellanähnliche M.M. (Zahnplomben) sind herstellbar. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 225). Geringe Mengen ZrO_2 machen Quarz durchlässiger für ultraviolette Strahlen und widerstandsfähiger gegen Temp.-Schwankungen. Daher geeignet für Quarzlampen. ZIRKONGLAS-GES. (*D. R.-P.* 254864, 22. 11. 1911). Dieses *Zirkonglas* oder *Z-Siloxyd* hat manche Vorzüge vor SiO_2-Glas. F. THOMAS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 25; *Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 113). [Polemik über den Erfindungsgedanken und die Bezeichnung: B. A. KATZ gegen W. BORCHERS (*Z. angew. Chem.* **26**, 135, 432 gegen 232; *C.-B.* **1913** I, 1637; II, 910; gegen I, 2186).] Dem SiO_2, aus dem Gefäße zur Darst. und Aufbewahrung von H_2O_2 gefertigt werden, können wenige Proz. ZrO_2 beigemischt werden. ZIRKONGLAS-GES. m. b. H. (*D. R.-P.* 278579, 1. 10. 1912). ZrO_2 (wenige Zehntel-Proz.) verhindert die Entglasung von SiO_2-Glas, THOMAS; begünstigt sie. R. RIEKE u. K. ENDELL (*Silik.* **1**, (1913) 1).

ZrO_2, Zirkonerde und Zirkon anstelle von SnO_2 als *Trübungsmittel* für Emails und Gläser. CHEM. FABR. GÜSTROW DR. HILLRINGHAUS & DR. HEILMANN (*D. R.-P.* 189364, 21. 11. 1906; *Z. anorg. Chem.* **66**, (1910) 436); A. GRANGER (*Monit. scient.* [5] **9**, (1919) 5); W. HENZE (*Keram. Rdsch.* **34**, (1926) 212). ZrO_2 ist für Email geeignet. A. HARTMANN (*Dissert.*,

München [Techn. Hochsch.] **1910**; *Keram. Rdsch.* **19**, (1911) 119; *Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 1147); R. Vondraček (*Sprechsaal* **47**, (1914) 341). Ch. J. Kinzie für Titanium Alloy Mfg. Co. (*Am. P.* 1588476, 5. 5. 1925). Das Weißtrübungsmittel wird als *Terrar* vertrieben. G. Gericke (*Keram. Rdsch.* **24**, (1916) 28). Die trübende Wrkg. wächst mit steigendem Zusatz von Ton. Natürliches $ZrSiO_4$ trübt nicht. J. Grünwald (*Sprechsaal* **44**, (1911) 72; *Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 662). Eisenfreies ZrO_2 ist sehr gut als Ersatz für SnO_2 geeignet. Gegenüber diesem kann es ohne Grundemail benutzt werden, weil es durch Fe nicht red. wird. Weiss (224). ZrO_2, $Zr(OH)_4$ oder basisches Salz für gut deckendes weißes Email (z. B. 5 % ZrO_2 oder 3 ZrO_2 + 7 SnO_2). P. P. Budnikoff (*Z. angew. Chem.* **36**, (1923) 8).

Verff. der Ver. Chem. Fabr. Landau, Kreidl, Heller & Co.: Man benutzt (*D. R.-P.* 274860, 11. 6. 1910) Zirkoniumsilikat, aus dem ein Teil des SiO_2 (z. B. durch Erhitzen mit NaOH) abgespalten ist. Oder es werden (*Zus.* 283504, 23. 6. 1911) SiO_2-freie Zr-Verbb. mit SiO_2 oder mit SiO_2-Verbb. in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd oder -carbonat erhitzt, die M. von den Silikaten und Alkali befreit. Man benutzt (*D. R.-P.* 289102, 3. 10. 1911) alkaliarme Zr-Verbb. (außerdem Silikat), die H_2O enthalten, am besten (*D. R.-P.* 294202, 7. 5. 1912) solche mit 2 bis 7 % Alkali. Mit abnehmendem Gehalt an Alkali müssen zunehmende Mengen W. gebunden werden. Emails mit großer Deckfähigkeit ergeben (*D. R.-P.* 295685, 9. 7. 1912) Alkalizirkonate, deren Alkali teilweise (zweckmäßig durch Salzlsgg. von Sn oder Al) entfernt ist. Man benutzt (*D. R.-P.* 298279, 26. 8. 1913) ZrO_2 oder $ZrSiO_4$, das durch Vermahlen mit alkal. oder sauerm W. kolloid gemacht worden ist. — Geeignet ist ZrO_2 [s. dieses], das durch nicht zu hohes Glühen von Salzen entstanden ist, also noch basische Salze enthält. P. Jost u. Ph. Plöcker (*D. R.-P.* 285981, 1. 2. 1914). — Man vermahlt gereinigtes natürliches $ZrSiO_4$ naß äußerst fein, zweckmäßig, bis es fast kolloid ist, erhitzt unter Druck bei 200° mit mäßig verd. H_2SO_4 oder HCl, filtriert und glüht den Rückstand bei 1000°. H. Sp. Cooper für Kemet Laborat. Comp. (*Am. P.* 1502421, 29. 3. 1921; *C.-B.* **1924**, II, 2199). — Das Borat ist geeignet, Hartmann; kaum, Grünwald; eine Verb. mit mehr Zr als $ZrO_2,2B_2O_3$ entspricht. P. Eyer für The Chem. Foundation (*Am. P.* 1314861, 6. 11. 1916). — Man benutzt $ZrFl_4$ und läßt W.-Dampf einwirken. L. Weiss (*Öst. P. Aufgebot* 4920 (1913); *Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 55). Fluoride beseitigen die färbende Wrkg. der Verunreinigungen in Gläsern, Emails und Glasuren und ergeben gute Deckkraft, leichte Schmelzbarkeit, höhern Glanz, starke thermische und chem. Widerstandsfähigkeit. H. Sachse (*D. R.-P.* 331682, 20. 7. 1918); E. Rietz (*Franz. P.* 518652, 27. 7. 1919).

Zugabe von ZrO_2 zur *Fritte* steigert im allgemeinen Dauer und Temp. des Brennens sowie die Stoßfestigkeit, verringert die Widerstandsfähigkeit gegen Wechsel der Temp. Anw. statt SnO_2 im Mahlversatz steigert letztere und die Säurebeständigkeit. H. G. Wolfram (*J. Am. Ceram. Soc.* **7**, 1; *C.-B.* **1924**, I, 1860).

g) *Als Farbe und in der Textilindustrie.* — Als *Farbe* bleiben ZrO_2 und die Salze ($ZrSiO_4$, basische Carbonate, die Phosphate, das basische Sulfit) auch bei hoher Temp. rein weiß. L. Weiss (*D. R.-P.* 235495, 5. 6. 1910). [Hierzu b, δ.) von S. 10.] — Besser als auf Al-*Beizen* ziehen einige Farbstoffe auf Zr-Verbb. ($Zr(C_2H_3O_2)_4$, $ZrO(OH)_2$). P. Wengraf (*Färber-Ztg.* **25**, (1914) 277). — Zum *Wasserdichtmachen* wie seltene Erdsalze [S. 646]. Bennett.

Zum *Beschweren* von Seide kolloides $Zr(OH)_4$ oder, abwechselnd mit Fixirbädern, Zr-Salze, Landau & Co. u. J. Kreidl (*D. R.-P.* 232875, 1. 5. 1910; 258638, 1. 5. 1910); organ. Salze, auch gemischt mit anorg., unter Hydrolyse in mit W.-Dampf gesättigter Atm. Deutsche Gasglühlicht A.-G. (Auerges.) (*D. R.-P.* 282251, 2. 10. 1912). Die Aussichten für Einführung in die Technik sind gering. E. Stern (*Z. angew. Chem.* **27**, (1914) 500). $Zr(SO_4)_2$, 4 H_2O erscheint geeignet, E. Stern (*D. R.-P.* 276423, 9. 2. 1913); ist kein vollwertiger Ersatz für Zinnsalz. E. Ristenpart (*Färber-Ztg.* **29**, (1918) 26). Dieses allein ergibt geringere Beschwerung als im Gemisch mit verhältnismäßig viel Zr-Verbb. E. Stern (*D. R.-P.* 336332, 13. 12. 1912).

h) *Anderweitige Verwendung.* — α) Zirkon ist eines der am besten für *Altersbestst.* geeigneten Mineralien. A. Holmes u. R. H. Lawson (*Phil. Mag.* [6] **29**, (1915) 673). [Hierzu auch b, α) und β) von S. 10.] — β) $Zr(OH)_4$-Gel als *Filter* auf porösem Träger. L. M. Wohlgemuth (*D. R.-P.* 310792, 22. 8. 1915). — γ) Zr zur Entfernung des O aus *Gas*-Gemischen. Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 279132, 28. 6. 1913). ZrO_2-Gel zum Reinigen von HCl-Gas. Ver. Chem. Met. Prod. (*Zus.* 30237, 9. 3. 1925 zu *Franz. P.* 564963, 10. 4. 1923). — δ) ZrO_2 als *Katalysator* bei der Darst. von H aus CO und W.-Dampf (besonders im Gemenge mit CuO), Bad. Anilin- u. Soda-Fabr. (*D. R.-P.* 293585, 14. 5. 1914);

beim Alkylieren des NH_3 durch Alkohole, A. B. Brown u. E. E. Reid (*J. Phys. Chem.* **28**, (1924) 1067); viel wirksamer als ThO_2 bei der Darst. von Säureestern. A. Mailhe (*Caoutch.* **18**, (1921) 10679); A. Mailhe u. F. de Godon (*Bull. soc. chim.* [4] **29**, (1921) 101). [Hierzu b, γ) von S. 10.] — ε) Zur *Wasserreinigung*. Siehe b, ε) auf S. 10. — ζ) Beim *Gerben* ist $Zr(NO_3)_4$ verwendbar. F. Garelli (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 532). — η) Es dient als Zusatz zu Treibmitteln und *Sprengstoffen*. K. Schwab (*D. R.-P.* 300727, 19. 3. 1915; *C.-B.* **1921**, IV, 613). — ϑ) Zur Herst. von *Pudern* sind Zr-Verbb. brauchbar. L. Weiss (*D. R.-P.* 237624 (1910); *Chem. Ztg.* **35**, (1911) II, 451). — ι) In der *Röntgentherapie* den Fe- und Bi-Verbb. überlegen. C. Kaestle (*Münch. Med. Wchsch.*); auch bei L. Weiss (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 226). — κ) In der *Analyse*: Zr-Salzlsg. zur Abscheidung von H_3PO_4 in salzsaurer Lsg., L. J. Curtman, C. Margulies u. W. Plechner (*Chem. N.* **129**, (1924) 299, 316; *Z. anal. Chem.* **68**, (1926) 299); nicht geeignet, wohl aber in essigsaurer Lsg. F. Oberhauser (*Ber.* **60**, (1927) 37).

J. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Zirkoniums. — Zu S. 10, Z. 2 im 2. Absatz. — S. dazu S. 19 ff. und Nachträge. — Im übrigen ist in diesen Abschnitten an den entsprechenden Stellen das Folgende einzufügen:

a) *Nachweis*. — Rkk., die einen so leichten Nachweis wie den des Ce und Ti gestatten, scheint es nicht zu geben. R. Blount (*Analyst* **43**, (1918) 269). — Nachweis durch Änderung des Absorptionsspektrums von Alkanna. Formánek (*Z. anal. Chem.* **39**, (1900) 678). Im Funkenspektrum ist die Linie 3392.0 noch bei einer Verd. von $^5/_{100000}$ nachzuweisen, wenn gepulvertes $ZrSiO_4$ in geschm. Li_2CO_3 gel. wird. A. de Gramont (*Compt. rend.* **166**, (1918) 365). Das Bogenspektrum des $ZrOCl_2$ im Rot [S. 660] ist zum Identifizieren des Zr kaum geeignet. J. M. Eder (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **123**, (1914) 2301). Die Linie 4739.5 des Zirkons (von Alter Pedroso, Portugal) scheint nicht sehr empfindlich zu sein. A. Pereira-Forjaz (*Compt. rend.* **164**, (1917) 102). — Durch Na_2HPO_4 in HNO_3- oder HCl-saurer Lsg. W. Biltz u. W. Mecklenburg (*Z. angew. Chem.* **25**, 2110; *C.-B.* **1912**, II, 1698). Als $Zr(OH)PO_4$ in Ggw. von Ti, Tl, Fe. Ph. E. Browning, G. S. Simpson u. L. E. Porter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **42**, (1916) 106; *C.-B.* **1918**, I, 868). In stark salzsaurer h. Lsg. bei Ggw. von etwas NH_4Cl durch übsch. Na_2HPO_4 bequem 0.00001 g-At. Zr in 100 ccm Lsg. zu bestimmen. F. Oberhauser (*Ber.* **60**, (1927) 42). — Durch Ammoniumsalicylat, Dittrich u. Freund [S. 704], sind 0.03 % nachzuweisen. J. Morozewicz (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 207). — Die Lsg. des Acetylacetonats [s. a. unter Zr und C] wird (besonders schnell beim Erwärmen) kirschrot (wie die des Hf, zum Unterschied von der des Th). G. v. Hevesy, u. M. Lögstrup (*Ber.* **59**, (1926) 1893). Natriumalizarinsulfonat in wss. Lsg. gibt sofort violettrote Färbung, die beim Stehen nachdunkelt und erst durch sehr großen Übsch. von HCl (Unterschied von Al, Y, Ce, Er, Tl, Nb, W; auch von Ti, Th, Mo, U) orange, dann gelb wird. Gelbfärbung noch bei 0.02 g Zr in 1 l W.; beschleunigt durch $(COOH)_2$, HClO, $H_2S_2O_3$, sehr stark durch Fluor. J. H. de Boer (*Chem. Weekbl.* **21**, (1924) 404). — Pyrogallolaldehyd färbt leuchtend gelb. [S. a. Th-Verbb.]. H. Kaserer (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 170). [Vgl. B. Jolles u. die Entgegnung von Kaserer (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 291).] Himbeerroter (bei Ti rotviolett, Th violett) Farblack entsteht, wenn man einen Tropfen Zr-Lsg. auf mit alkoh. Alizarinlsg. getränktes Papier bringt und NH_3-Dämpfen aussetzt. Empfindlichkeit 1 : 103000. F. Pavelka (*Mikrochem.* **4**, (1926) 199). — β-Nitroso-α-naphthol (alkoh. Lsg.) färbt kräftig rot. Empfindlichkeit in 33 %ig. HCl 0.0001 g, in W. 0.00005 g ZrO_2/ccm. J. Bellucci u. G. Savoia (*Atti del 1. Congr. Nat. di Chim.* **1923**, 483; *C.-B.* **1924**, I, 2531). — Braunfärbung mit Kurkuma getränkter Gespinnstfasern durch $Zr(OH_4)$ [vgl. S. 705]. Sie wird durch Na_2CO_3 nicht in Blau verwandelt. (Unterschied von Borsäure.) F. Emich (*Ann.* **351**, (1907) 430). Man benutzt (mikrochem.) $ZrOCl_2$-Lsg., die unter 0.3 % Zr mit verd. HCl anzusäuern ist. Die Fasern zeigen Pleochroismus. Die rotbraune Färbung wird durch Alkalien rot mit violettem Stich, durch α-Nitroso-β-Naphthol in alkal. Lsg. (mit dem Naphthol gesättigte 5 %ige Na_2CO_3-Lsg. mit dem vierfachen Vol. verd., gelbgrün (auf Kurkumaviskoseseide). F. Steidler (*Mikrochem.* **2**, 131; *C.-B.* **1924**, II, 2601).

Mikrochemisch: Durch das Sulfat. C. A. Mac Mahon (*Miner. Mag.* **10**, (1893) 79; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 292). Durch das hexagonale Natrium-

zirkonat und das Oxychlorid. K. HAUSHOFER (*Mkr. Rkk.*, *Braunschw.* **1885**; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 175). — Mkr. Kristalle aus ZrO_2 in der mit PbO versetzten $(NH_4)NaHPO_4$- oder $(K,Na)_2B_4O_7$-Perle. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 102). — Als Oxalat. MAC MAHON. — Durch die Nadeln des Pikrats, wenn man einen Tropfen $ZrOCl_2$-Lsg. mit gepulverter Pikrinsäure zusammenbringt. Grenze der Empfindlichkeit bei 0.02 % Zr. STEIDLER. — Mit Kurkuma [s. oben], wird ein kurzes Stück Leinenfaser gefärbt und eine Tropfengröße von 0,5 ccm benutzt. Kleinste nachweisbare Menge 0.5 g Zr. STEIDLER. — Rk. mit Urotropin s. S. 705.

b) *Bestimmung.* — Durch H_2SeO_3. M. M. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1766); SUNG SZE BIU (*Verss. z. anal. Best. von Zr und Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Hdschr. o. J.], *Berlin* **1923** [?], 10). — Als K_2ZrFl_6. HEADDEN (*Proc. Col. Sci. Soc.* **11**, (1917) 185). — Als Phosphat. W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **73**, (1900); *Die Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine, deutsch von* E. WILKE-DÖRFURT, *Leipzig* **1910**, 145); G. STEIGER (*J. Wash. Acad.* **8**, (1918) 637); P. NICOLARDOT u. A. RÉGLADE (*Compt. rend.* **168**, (1919) 348; *Ann. chim. anal.* [2] **1**, (1919) 278); G. S. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1801); M. HÜNIGER (*Die quant. Best. des Zr*, *Dissert.*, *Berlin* 1919); im Vergleich zu andern Verff., MARDEN u. RICH (654); aus HCl-Lsg., J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 192); mit großem Übsch. an Na_2HPO_4 in k. Lsg., G. HEVESY u. K. KIMURA (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 2543), in h. bei Ggw. von etwas NH_4Cl. OBERHAUSER. — Durch das NH_4-Salz des Nitrosophenylhydroxylamims (Cupferron). FERRARI (*Atti Ist. Venet.* **73**, (1914) 445); THORNSTON u. HAYDEN (*Z. anorg. Chem.* **89**, (1914) 377); LUNDELL u. KNOWLES; A. ANGELETTI (*Gazz. chim. ital.* **51**, (1921) I, 559); SUNG SZE BIU (2). — Als *Pikrat.* SUNG SZE BIU (38). Der Nd. ist quantitativ. Ti und Th werden nicht gefällt. M. SPETER (*Metallbörse* **16**, (1926) 1449). — Als Phenylarsonat in 10 % HCl oder H_2SO_4 enthaltender Lsg. A. C. RICE, H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 896). — *Titrieren* mit NaFl, bis Alizarinsulfonsäure-Indikator hellgelb wird. J. H. DE BOER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **44**, (1925) 1071).

c) *Trennung.* — S. a. die Literatur unter b) und besonders d). — Trennung von vielen andern Metallen als Phosphat in saurer Lsg., durch Cupferron; von allen außer Hf als Phenylarsonat. RICE, FOGG u. JAMES (897). Trennung vom Be, Mg, Al, Y: O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 108). — Von:

Aluminium: Durch H_2SeO_3, SMITH u. JAMES (1766); als Phosphat, NICOLARDOT u. RÉGLADE, PAPE (*Dissert., Berlin* **1917**), O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 105); durch $(NH_4)_2CO_3$, R. LESSING (*Z. anal. Chem.* **67**, (1925) 341; *C.-B.* **1926**, I, 1861); durch Cupferron. W. M. THORNTON u. E. M. HAYDEN JR. (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **38**, 137; *Z. anorg. Chem.* **89**, 377; *C.-B.* **1914**, II, 1367).

Baryum: Durch Zers. der elektrol. gebildeten Amalgame. TH. P. MC CUTCHEON JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1449).

Cerium: In 20 % ig. H_2SO_4-Lsg. als Phosphat, LUNDELL u. KNOWLES, SMITH u. JAMES (1767); durch Na_2HAsO_4 in stark salpetersaurer Lsg. bei Ggw. von H_2O_2. L. MOSER u. B. LESSNIG (*Monatsh.* **45**, (1924) 330).

Chrom: Als Phosphat. NICOLARDOT u. RÉGLADE.

Eisen: Durch die Carbonatschmelze, P. WENGER u. M. MÜLLER (*Helv. Ch. A.* **8**, (1925) 512); durch H_2SO_3, ROSSITER u. SANDERS; durch H_2SeO_3, SMITH u. JAMES (1767); durch $Na_2S_2O_3$, SMITH u. JAMES (1764); durch $(NH_4)_2CO_3$, LESSING; durch Cupferron, THORNTON JR. u. HAYDEN JR.; mit Hg-Kathode. E. F. SMITH (*J. anal. Chem.* **5**, (1903) 627). [S. a. Trennung von Th.]

Iridium: Als Phosphat. NICOLARDOT u. RÉGLADE.

Nickel: Durch $Na_2S_2O_3$. SMITH u. JAMES (1764).

Niob: Schm. der Oxyde mit K_2CO_3 W. R. SCHOELLER u. A. R. POWELL (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1927).

Phosphorsäure: Durch H_2SeO_3. SMITH u. JAMES (1769).

Silicium: Best. daneben in Ggw. von genügend H_2SO_4. E. WEDEKIND (*Ber.* **44**, (1911) 1753).

Tantal: Schm. mit K_2CO_3 befriedigt nicht. SCHOELLER u. POWELL.

Thorium: Als Phosphat in Lsg. mit 20% H_2SO_4, LUNDELL u. KNOWLES (1808); durch das in HNO_3 unl. $ZrO(HAsO_4)$, MOSER u. LESSNIG (335); als Fluorid. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 110). Die Trennung durch Pikrinsäure (auch die des Fe) befriedigt nicht, namentlich bei größern Mengen. SPETER.

Titan: Durch H_2O_2 in HNO_3-Lsg., P. WENGER u. J. MOREL (*Ann. chim. anal.* [2] **3**, 139; *C.-B.* **1921**, IV, 317); durch H_2SeO_3, SMITH u. JAMES (1768); als Phosphat in Ggw. von H_2O_2, HILLEBRAND, J. BROWN u. H. T. MADDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, 15; *C.-B.* **1920**, II, 713); durch $ZrO(HAsO_4)$, MOSER u. LESSNIG (328); aus saurer Lsg. durch Cupferron. K. SCHRÖDER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 89). Das Verf. ist gut, aber teuer. MOSER u. LESSNIG (325). Richtigstellung: K. SCHRÖDER (*Z. anal. Chem.* **68**, (1926) 233). Brauchbar nur Phosphatverf. und kolorimetrische Best. des Ti mit H_2O_2. L. MOSER (*Z. anal. Chem.* **68**, (1926) 468).

Uran: Durch Cupferron. ANGELETTI.

Zinn: Durch sd. W. und HNO_3 aus der $KHSO_4$-Schmelze. WENGER u. MOREL.

d) *Untersuchung besonderer Stoffe.* α) *Des Metalls.* — So lies im Abschnitt d) auf S. 11, lasse die dortige Angabe folgen und fahre fort: — E. NEUMANN (*Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1909**, 39); L. WEISS u. E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 275). Best. im Gemenge mit ZrO_2 durch Lösen in HFl und Messen des H im Nitrometer. O. RUFF u. H. BRINTZINGER (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 273). Best. von O, N, C. E. WEDEKIND u. S. J. LEWIS (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 456; *Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 725; *Ann.* **371**, (1909) 370). — β) *Der Legierungen.* K. METZER (*Über Zirkon- u. W-Legierungen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 14); J. W. MARDEN und M. N. RICH (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1926) 655). Ferrozirkon: W. TRAUTMANN (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 62); M. WUNDER u. B. JEANNERET (*Z. anal. Chem.* **50**, (1911) 733; **53**, (1914) 114); L. WEISS (*Z. anal. Chem.* **51**, (1912) 303); L. WEISS u. W. TRAUTMANN (*Z. anal. Chem.* **52**, (1913) 99); J. D. FERGUSON (*Eng. Min. J.* **106**, (1918) 356, 793). Im Stahl: FERGUSON; CH. M. JOHNSON (*Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 523, 588); G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Ind. Eng. Chem.* **12**, (1920) 562). In der Ni-Legierung: G. L. KELLEY u. F. B. MYERS (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 854). — γ) *Der Mineralien.* A. TRAVERS (*Chim. I.* **2**, 385; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 421); K. V. THOMPSON (*Sprechsaal* **54**, (1921) 199); SMITH u. JAMES (1769); MARDEN u. RICH (I, 77). Des ZrO_2 (auch künstlichen). O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 199); WEISS. Des brasilianischen Erzes: A. R. POWELL u. W. R. SCHOELLER (*Analyst* **44**, (1919) 397). Von Zirkon, Xenotim und Allanit: K. KIMURA (*Japan. J. Chem.* **2**, (1925) 73). Durch $COCl_2$: J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1153). Durch Cupferron: J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2363, 2365); G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1441). — Best. geringer Mengen in Gesteinen. HILLEBRAND. — δ) Analyse von *Tiegelmassen.* O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 107 [II]). — ε) Analyse von *Halogeniden.* Fluoride: RUFF u. LAUSCHKE (II, 111). Chloride: F. P. VENABLE u. J. M. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1604); RUFF u. WALLSTEIN.

Zirkonium und Wasserstoff.

Dieser Abschnitt auf S. 11 ist folgendermaßen zu lesen:

Zirkoniumhydride. A. *Feste Produkte.* — Dazu auch S. 11, Z. 1—10 im 3. Absatz v. u. — Nach dem Verf. von WINKLER entsteht ZrH_4, HOLLEFREUND bei C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 730), ein sehr wenig H enthaltendes Gemenge von ZrO_2 mit einem niedern Oxyd. C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 985). — Aus Zr bildet sich bei Rotglut durch H ein genau nach ZrH_2 zusammengesetzter Körper. E. NEUMANN (*Dissert., München* **1909**, 33); L. WEISS u. E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 271). Dieser ist nach dem Verhalten bei der Dissoziation wahrscheinlich eine Verb. E. WEDEKIND (*Ann.* **395**, (1913) 175). Nach den Beziehungen zwischen absorbierter Menge H, Druck und Temp. sind die Körper als feste Lsgg. aufzufassen. A. SIEVERTS u. E. ROELL (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 304, 307). — Man erhitzt im Porzellanrohr auf mäßige Rot- oder auch Weißglut und verhindert Zutreten von O durch Drucksteigerung im App. und Vorschalten von gepreßtem Zr, das schwach erwärmt wird. 0.1 g Zr nimmt in 2 Stdn. (dann

konstant) 0.0022 g an Gew. zu unter langsamer Aufnahme von H, ohne Feuererscheinung. Das samtschwarze Pulver verändert beim Aufbewahren in der Leere sein Gew. nicht, verbrennt im O-Strom sehr schnell mit stark leuchtender bläulicher, manchmal gelblicher Flamme zu Zr_2O_3 unter B. von 0.0220 (0.0210) g H_2O auf 0.1022 g ZrH_2 d. h. es waren vorhanden 0.00244 (0.00233) g H; in komprimiertem O zu ZrO_2. Weiss u. Neumann (277). — Man bringt fein gepulvertes Zr in eine Ni-Bombe, evakuiert, läßt gut gereinigten H ein, wiederholt dies mehrere Male, erhöht den Druck langsam auf 0.5 Atm. und heizt zugleich an, steigert die Temp. in einer Std. auf 700° und läßt langsam abkühlen. 800° sollten nicht überschritten werden. Gef. Gew.-Zunahme auf 0.6226 g 0.0137 g (ber. für ZrH_2 0.0138); gef. 1.95 % H (ber. 2.18). Wedekind (170). Der H wird unter 800° vollständig ausgetrieben; entweicht schon von 300° an. Der Dissoziationsdruck steigt zwischen 750° (217 mm) und 900° (572 mm) sehr schnell, dann langsamer bis 669 mm bei 1100°. Während des Abkühlens sind die Drucke bei denselben Tempp. wesentlich höher. Es ist also nicht wieder gebundener H vorhanden. Seine Menge wächst bei Wiederholung des Vers. Auch wenn man fein gepulvertes Zr mit H von 1 Atm. Druck bei 800° zusammenbringt, abkühlen läßt und wieder erhitzt, strebt die Dissoziation über 800° schnell ihrem Maximum zu; bei 837° ist der Anfangsdruck schon wieder erreicht. Wedekind (176, 169, 171).

Pulvriges Zr (etwa 91 %ig, aus dem die Gase bei 800° oder 1100° ausgepumpt waren), nimmt über 700° sehr schnell H auf (Absorptionen bei tiefern Tempp. durch Abkühlen der bei 800° gesättigten Prodd.) und liefert nicht lichtempfindliche Pulver, die bei hohem Gehalt an H samtschwarz, bei niedrigem olivgrau bis graugelb sind. Das Absorptionsvermögen nimmt über 900° schnell ab. Es wird beeinträchtigt durch längere Dauer des Vers. (Alterung). Größte Absorption nach Abkühlen in H 195 ccm H/1 g Zr, also Zr : H = 1 : 1.60, korr. 1 : 1.76; tatsächlich wohl höher. Auf der durch Entziehung von H erhaltenen Isothermen bei 800° sinkt der Druck (zunächst schnell, dann langsamer) auf 2.6 mm, wobei 7.2 ccm H/1 g Zr. Wird das entgaste Prod. bei allmählich steigendem Druck von neuem mit H beladen, so wird die Absorption langsamer und geringer, noch mehr, wenn man von dem ursprünglichen Zr ausgeht. Bei 1100° wächst die absorbierte Menge H annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck, wie auch sonst bei verd. Metallgaslsgg. Vielleicht geht der H noch eine andere Bindung als in diesen unmittelbar durch Erhitzen des Zr in H bei Atm.-Druck entstandenen Prodd. ein, wenn man so auf 1100° die Prodd. erhitzt, die durch Erhitzen auf 800° unter allmählich steigendem Druck und Erkalten in H erhalten sind. In diesem Falle wird die Absorption fast doppelt so groß wie gewöhnlich (76 bis 88 gegen 37 bis 47 ccm H/1 g Zr), noch höher, wenn Zr bei 1100° mit H von niedrigem und dann allmählich steigendem Druck behandelt wird. Aus diesen Prodd. mit hohem H-Gehalt (bis 112 ccm/g Zr) kann nur sehr wenig H abgepumpt werden. Sieverts u. Roell (291). Die Absorptionswerte von 1 g-At. H auf 1 g-At. Metall sind viel größer als bei Ta, etwas kleiner als bei Th und namentlich Ce. Sieverts u. Roell (306). [Vgl. a. E. Roell, *Verhalten der Cermetalle, des Zr und Th gegen H, Dissert., Frankfurt a. M.* **1924**, Handschrift.] — Hydrid von de Haën, das ZrH_4 sein sollte, enthielt 91.95 % ZrH_2 (Rest Zr + O) mit 2.38 (2.32) % H (ber. 2.18). Wedekind (168).

B. *Gasförmiger Zirkoniumwasserstoff (?).* — Zu S. 11, Ende des 3. Absatzes v. u. — Entsteht nicht bei Einw. von W. und verd. Säure auf das Rohprod. der Einw. von Ca auf ZrO_2, beim Überleiten von H über ein glühendes Gemenge von ZrO_2 und Mg oder Ca, beim Weiterbehandeln des festen Rk.-Prod. aus H und ZrO_2 + Mg. Wedekind (175). Beim Eintragen des tief schwarzen Red.-Prod. von ZrO_2 durch Mg in konz. HCl entsteht

neben lebhaft entwickeltem H ein zur Selbstentzündung neigendes Gas, das mit fahlgrüner Flamme unter B. von ZrO_2 verbrennt. R. SCHWARZ u. H. DEISLER (*Ber.* **52**, (1919) 1900 [II]). Das gleichmäßige grauschwarze schwammige Red.-Prod. [s. a. unter ZrO] liefert beim sofortigen Eintragen unter Umspülen mit H in Säuren ein Gas, das nach PH_3 riecht (wie auch das aus erhitztem Mg allein erhaltene) und beim höchsten Erhitzen im Marsh-Rohr einen weißen, bei längerm Erhitzen gelblich werdenden Beschlag liefert. Seine Lsg. in Königswasser und HCl gibt nach dem Eindampfen und Aufnehmen in h. W. (neutrale Rk.) keine Kurkumark., keine Trübung durch sd. NH_3, keine mkr. Oktaeder mit KHC_2O_4, war also kein $ZrOCl_2$. R. SCHWARZ u. E. KONRAD (*Ber.* **54**, (1921) 2127).

Zirkonium und Sauerstoff.

I. Zirkoniumoxyde. I.ª Niedere (?). A. *Verschiedenes.* — So lies auf S. 12, Z. 1 v. o. und fahre fort: — Formt man aus ZrO_2, 1 % Stärke und 10 % W. Tiegel und brennt bis 2000° im el. Kohlenrohr-Widerstandsofen, so ist durch B. niederer Oxyde die Oberfläche blaugrau, bis 2200° rotbraun angelaufen, der Scherben braun, rot oder gelb. Große Kristalle im Scherben, die beim Glühen an der Luft etwa 1.1 % O aufnehmen, sind wohl die feste Lsg. eines niederen Oxyds in ZrO_2. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 206, 205, 207). Die B. niederer Oxyde ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen, wenn bei sehr langem Durchgehen erheblicher Strommengen durch geschm. ZrO_2 Red. und Schwärzung eintrat. E. PODSZUS (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 17).

B. ZrO (?). *Zirkoniummonoxyd (?).* — 1. Bei der Darst. von Zr aus K_2ZrFl_6 durch K oxd. sich das fein verteilte Zr nach der B. bei den verschiedenen Maßnahmen durch Luft und W. langsam und zeigt dann etwa ebenso viel O (gef. 15.8 %) wie ZrO (ber. 15.0). Aber das Prod. bildet beim hohen Erhitzen im Hochvakuum graues Zr und bei Einw. von Cl nicht $ZrOCl_2$, sondern $ZrCl_4$ und ZrO_2. E. WEDEKIND (mit S. J. LEWIS) (*Ann.* **395**, (1913) 189). — 2. Bildet sich beim Zusatz von Zr zu O-haltigen Stählen nicht. A. L. FEILD (*Met. Ind. Lond.* **23**, (1923) 197). — 3. Oxd. von Hydrogel s. S. 12, Z. 6 bis 1 v. u. im 1. Absatz. — 4. Nun folgt S. 12, Z. 1 bis 7 mit folgenden Ergänzungen: Durch Erhitzen von 2 T. ZrO_2 mit 1 T. Mg (sorgfältig verrieben und getrocknet) bei 16 mm Druck auf helle Rotglut und Wiederholung dieser Behandlung entsteht ein Prod. mit 82.23 % Zr, ähnliche durch Nachbehandlung oder wiederholte Red. mit Mg in H, während ZrO fast 85 % Zr verlangt. Die Pyrophorität der Prodd. verhindert eine dritte Red. Es liegt also lediglich ein Gemenge von amorphem Zr oder von ZrH_2 mit unverändertem ZrO_2 vor. E. WEDEKIND (mit J. TELETON) (192). Red. man mit Mg im H-Strom von Dunkelrotglut bis 1000° oder bei letzterer Temp. in CO_2-Atm. unter 10 mm Druck oder im völligen Vakuum oder unter plötzlichem Erhitzen durch die Thermit-Rk., so entstehen Prodd., die bei der Oxd. entweder die ungefähr dem ZrO entsprechende Gew.-Zunahme oder eine sehr viel niedrigere oder sehr viel höhere (bis 28 %) liefern. Die schwarzen Prodd. reagieren mit Cl von 100° ab, erglühen durch die ganze M., wobei die Temp. auf 250° steigt und sich dicke weißliche Schwaden bilden, die sich als bräunlich gelbes Sublimat verdichten. Dieses ist $ZrCl_4$ mit so viel Zr, wie der Abnahme des Gew. des angewandten Prod. beim Chlorieren und der Zunahme beim Oxd. entspricht. ZrO ist also nicht vorhanden, wie auch aus dem Ausbleiben der B. von H_2O beim Erhitzen der schwarzen Prodd. im HCl-Strom (bei höherer Temp. als in Cl) hervorgeht. Diese sind demnach wechselnde Gemische von ZrO_2 mit Zr (bis 80 %). SCHWARZ u. DEISLER (II, 1897; *Ber.* **53**, (1910) 1). Das Red.-Prod. ist gleichmäßig weder durch Erhitzen von ZrO_2 mit 4 At. Mg im el. Ofen unter Durchleiten von trocknem H noch (weniger) durch Entzünden mit einem Mg-Band oder durch plötzliches Erhitzen mittels der Thermit-Rk. zu erhalten, wohl aber beim langsamen Erhitzen des mit einem Übsch. von 50 % Mg im Eisentiegel mäßig fest gedrückten Rk.-Gemischs vor dem Gebläse bis zu beginnender Hellrotglut unter dauerndem Durchleiten eines schnellen H-Stroms. Es ist von geschm. Mg-Kügelchen durchsetzt, ist gleichmäßig grauschwarz, riecht wie Acetylen, fühlt sich schwammig aufgelockert an, zieht die Feuchtigkeit der Luft begierig an und entw. mit Säuren stark (ohne Überspringen von Funken oder Selbstentzündung) ein Gas, [s. oben], dessen Geruch an PH_3 erinnert. SCHWARZ u. KONRAD (2125). — 5. Entsteht in einigen Fällen wahrscheinlich bei Red. von $ZrCl_4$ mit H in Ggw. eines glühenden W-Fadens. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 346).

C. Zr_2O_3(?). *Zirkoniumsesquioxyd* (?). a) *Zweifelhafte Produkte.* — Die hypothetische Verb. ist gefärbt und vielleicht die Ursache der Färbung mancher Mineralien. E. WEINSCHENK (*Z. D. Geol. Ges.* **48**, (1897) 1704). — 1. Bildet sich wahrscheinlich neben ZrO_2 [s. dieses] im el. Lichtbogen. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**,

(1919) 292). — 2. Durch Verbrennen von ZrH_2 im O-Strom unter gewöhnlichem Druck. Beständig, geht beim Glühen an der Luft äußerst langsam und unvollkommen in ZrO_2 über. Ber. aus den Analysen Zr : O = 2 : 3.022 (3.077). WEISS u. NEUMANN (273). Das Gew. des beim Verbrennen von ZrH_2 in O erhaltenen Oxyds nähert sich viel mehr ZrO_2 als Zr_2O_3. E. WEDEKIND (*Ann.* **395**, (1913) 170). — 3. Entsteht zuweilen als gelbe M. durch Red. von ZrO_2 im el. Kohlelichtbogen. WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 382).

b) *Unreines (bis 85 %ig).* — Man glüht ein Gemisch von 2 oder 1 Mol. ZrO_2 und 1 At. C (Kohle oder Graphit) (im Mo-Schiffchen) bei 1250° im H-Strom, preßt das schwarze kohlehaltige Prod. zum Stabe und brennt in H nochmals bei 1250°. — Graue M. (bläulichweiß, *a. a. O.*, 139). Spez. el. Widerstand (ungleich an verschiedenen Stellen) sehr hoch, je nach dem Red.-Grade und der Beimengung von Kohle oder Graphit; $\sigma \times 10^4 = 3600$ bis 4100 Ohm für einen aus 2 ZrO_2 und 1 C erhaltenen Stab (Gew.-Zunahme beim Glühen an der Luft 5.3 %, ber. für die Oxd. von Zr_2O_3 6.95, von ZrO 15), 100000 bis 500000 für einen aus 1 ZrO_2 und 1 C nach zweimaligem Glühen (Gew.-Zunahme beim Oxd. 7.2 %), 9.75 Millionen nach einmaligem (Gew.-Zunahme beim Oxd. 5.2 %). — Verd. HNO_3 oxd. anscheinend langsam zu weißem ZrO_2, Königswasser etwas schneller, h. H_2SO_4 sofort. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 129).

I.^b ZrO_2. Zirkoniumdioxyd. A. *Vorkommen und Handelsmarken.* — So lies auf S. 12 im 2. Absatz, füge diesen an und ergänze folgendermaßen: — Als *Zirkonfavas* in Brasilien in glaskopfartigen Stücken, Bruchsteinen und Geröll. E. WEDEKIND (*Ber.* **43**, (1910) 291). — *Zirkelit* oder *Zirkit* ist ein Gemenge von Baddeleyit mit Zirkon. — [Eigenschaften und Zus. der Mineralien s. S. 15, 689.] — Ähnlich wie Zirkit enthält gelbbraune, pulvrige *Zirkonerde* des Handels 88.7 % ZrO_2, 7.4 SiO_2; 4.1 Fe_2O_3, 0.6 TiO_2. Das Fe_2O_3 ist durch HCl bis auf 1.86 % entfernbar. R. BAYER (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 485).

B. *Bildung und Darstellung.* a) *Aus praktisch reinen Verbindungen.* — So lies auf S. 12 im 3. Absatz und füge an ihn an: — S. auch b^1, c, γ) u. b^3). — B.-Wärme aus Zr + O_2 (durch Na_2O_2) 258 cal./g., W. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **27**, (1909) 393); nach der von E. NEUMANN (WEISS u. NEUMANN) [S. 663] ermittelten Verbrennungswärme des Zr 177 Cal. (Zr und ZrO_2 fest), 240 bis 254 (Zr-Dampf, ZrO_2 fest), 123 bis 163 (beide Dampf). F. BORN (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 310). [177.4 auch bei C. H. PRESCOTT JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2549). — Aus so gut wie Hf-freiem $Zr(SO_4)_2$ durch Verjagen übsch. freier H_2SO_4 bei 400°, Glühen bei mäßiger Temp., dann bei 1000° und durch fortgesetztes Krist. des K-Doppelfluorids (zur Entfernung einer Spur Hf). G. HEVESY u. V. BERGLUND (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 2373). — Die niedrigste Zers.-Temp. ist für $Zr(NO_3)_4, 5H_2O$ 350° bis 400°; $ZrOCl_2, 8H_2O$ über 220°; $Zr(C_2O_4)_2, 7H_2O$ etwa 250°. O. RUFF u. J. MOCZALA (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 208. — Auch aus $ZrSiO_4$ (unreinem Zirkit) über 1800°. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **177**, (1923) 1290).

b) *Aus den Mineralien.* b^1) *Aus Zirkon und sonstigen SiO_2-reichen Rohstoffen.* b^1, a) *Vorbereitung und Allgemeines.* — So lies auf S. 12 im vorletzten Absatz, laß Z. 1 bis 10 folgen und füge an: — Pegmatite mit 28 % $ZrSiO_4$ werden durch Aufbereiten auf 95 % angereichert. P. C. GOSREAU (*Eng. Min. J.* **119**, (1925) 405). Aus Zirkonsanden läßt sich ein großer Teil des TiO_2 auf Tafelherden, nicht durch magn. Aufbereitung entfernen. MARDEN u. RICH (I, 46). — Zur Umwandlung des Fe in wasserfreies $FeSO_4$, das unl. in H_2SO_4 ist, erhitzt man das Erzpulver auf 300° und behandelt dann bei 70° mit H_2SO_4. SOC. D'ÉTUDE DES AGGLOMÉRÉS (*Franz. P.* 590732, 13. 12. 1924). — Erhitzt man Zirkon 5 Stdn. bei 700° in S_2Cl_2, so geht das Fe fort. H. St. LUKENS (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 1467). Aus Zirkit können 90 bis 95 % SiO_2 entfernt werden durch Erhitzen mit der zur B. von SiC nötigen Menge Petroleumkoks im Lichtbogenofen, derart, daß das SiC wieder zerfällt. So wird auch ein Teil des Fe beseitigt. Der Rest kann

wohl im Cl- oder $COCl_2$-Strom verflüchtigt werden. J. G. THOMPSON (*J. Phys. Chem.* **26**, (1922) 812).

Mineralsäuren, auch HFl, greifen $ZrSiO_4$ selbst in der Wärme nicht oder wenig an. Abscheidung von SiO_2 ist nur durch Schm. mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten bei hoher Temp., besser durch Erhitzen mit C auf Weißglut möglich. P. JOST u. Ph. PLÖCKER (*D. R.-P.* 285981, 1. 2. 1914). Aufschließen mit $KHFl_2$ kann bei hoher Temp. zur Verflüchtigung von etwas Zr führen. Bei ihm und Gemengen von $K_2S_2O_7$ [$KHSO_4$] mit KFl muß später sämtliches Fl entfernt werden (Analyse). Schm. mit Na_2CO_3 ist langwierig und schließt oft unvollkommen auf. Geeignet ist Borax, weniger Borsäure. G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1441, 1440). Schm. mit Fluoriden liefert in Säuren l. Verbb.; Fe ist aber schwierig zu entfernen. Schm. mit NaOH ist gewöhnlich das beste Verf.; es erfordert kürzere Zeit als die andern und liefert nach dem Laugen mit W. leicht zu verarbeitendes Natriumzirkonat. Schm. mit Na_2CO_3 erfordert höhere Temp. und längere Zeit. Das mit $NaHSO_4$, das ziemlich viel Erz zers., belästigt durch die großen Mengen von Dämpfen und liefert unter Umständen ein unl. Na-Zr-Sulfat. Das nasse Verf. der Behandlung mit H_2SO_4 ist ebenso wirksam wie das Schm., ist einfach und führt keine neuen Verunreinigungen in die Lsg. ein. MARDEN u. RICH (I, 48, 50, 52). — Wählt man Mineralien, die wenig oder kein Ti enthalten, so bleibt nur Fe zu entfernen. Die meisten Verff. sind für größere Stoffmengen nicht brauchbar. Das gilt für die Anw. der NH_4- und K-Doppelfluoride. Krist. von $ZrOCl_2$ aus konz. HCl (mehrfach wiederholt) oder Auswaschen mit einem Gemisch von A. und HCl scheint techn. benutzt zu werden. Krist. oder Fällen von basischen oder sauern Sulfaten verlangt richtige Verd., Acidität, Temp., Dauer der Einw. Die auf hydrolytischer Spaltung beruhenden Verff. (z. B. Erwärmen mit $Na_2S_2O_3$) sind häufig schwierig zu regeln. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 190). [S. a. unter Hf.]

b[1, b]) *Fluoridverfahren.* — Es folgen die Angaben unter 1. und 2. im vorletzten Absatz auf S. 12 mit folgenden Ergänzungen: — Beim Ausgehen von Zirkit werden die Verluste beim Umkrist. sehr groß, ehe die Salze frei von Fe und Si sind. MARDEN u. RICH (I, 50). — 3. Man erhitzt rohes Zirkon, $CaFl_2$ und konz. H_2SO_4 bis zum Auftreten weißer Dämpfe, rührt mit h. W. durch, läßt $CaSO_4$ sich absetzen, versetzt mit HCl (1.15), dann mit konz. NH_3, bis basisches Sulfat zu fallen beginnt und läßt dessen B. ohne neuen Zusatz von NH_3 weitergehen. Beim Erhitzen entsteht praktisch reines ZrO_2. THE IMPERIAL TRUST FOR THE ENCOURAGEMENT OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH, R. T. GLAZEBROOK, W. ROSENHAIN u. E. H. RODD (*Engl. P.* 112973, 29. 1. 1917). Ein Gemenge von $CaFl_2$ und H_2SO_4 bringt nur 50 bis 75 % des Zr aus dem Zirkit aus. Bei besserer Ausbeute könnte man daran denken, bei dem Verfahren $SiFl_4$ und einen Teil des $TiFl_4$ zu verflüchtigen, das mit übsch. H_2SO_4 erhaltene $Zr(SO_4)_2$ in Lsg. bei 40° zu hydrolysieren und reines basisches Sulfat zu krist. MARDEN u. RICH (I, 51). Beim Aufschließen mit $CaFl_2$ und H_2SO_4 muß das Erz einen bestimmten Feinheitsgrad haben und muß HFl vor weiterer Verarbeitung restlos entfernt werden. A. DRÖSSEL (*Gew. von ZrO_2 aus Erzen, Dissert., Breslau* [Techn. Hochsch.] **1921** [Auszug]). HFl bringt nach H. C. MEYER (*Foote Mineral Notes, März* **1917**, 2) selten bis 70 % des ZrO_2 aus brasilianischen Zirkonen aus, weil sie zwei Zirkoniumsilikate enthalten, von denen eins unl. in HFl ist. Auch sind die Salze durch Umkrist. schwierig rein zu erhalten. MARDEN u. RICH (I, 49). — 4. Man verschm. die Erze mit einem Siliciumfluorid. A. KOERNER (*Am. P.* 1467275, 15. 3. 1923).

b[1, c]) *Andere Verfahren.* — Diese Bezeichnung füge auf S. 12, Z. 4 v. u. ein.

α) Aufschließen und Verarbeitung auf die rohen Verbindungen. — So lies S. 12, Z. 2 v. u., laß die Angaben bis S. 13, Z. 3 v. u. folgen und ergänze sie folgendermaßen:

Zu S. 13, Z. 3 v. o. — 1. NaOH wird am besten zunächst vollständig geschm. Auf 6 T. trägt man 1 T. fein gepulvertes Mineral langsam ein, schm. $1^1/_2$ bis 2 Stdn. weiter, läßt die klare Schmelze abkühlen, zerkleinert und laugt mit W. aus. MARDEN u. RICH (I, 48). Man kocht den gelaugten Rückstand noch mit W., H. S. COOPER für KEMET LABORATORIES COMP. INC. (*Am. P.* 1527470, 24. 12. 1923); behandelt die bei 600° erhaltene Schmelze mit h. W. und löst in HCl. Ausbeute 80 % des Minerals. E. C. ROSSITER u. P. H. SANDERS (*J. Soc. Chem. Ind.* **40**, (1921) 70). Man erhitzt gepulverten (200 Maschen [also wohl 0.06 mm]) brasilianischen Zirkit mit dem doppelten Gew. NaOH (Schuppen) in einer Fe-Schale (durch einen kräftigen Ölbrenner), bis die zuerst weiche M. pulverig geworden ist (ohne zu schm.), zieht mit W. möglichst viel Alkali aus, trocknet, pulvert, erhitzt unter Rühren mit H_2SO_4 (Duriron-Schale), bis weiße Dämpfe entweichen, verrührt mit W., filtriert, kocht mit einem geringen Übsch. von NaOH, filtriert, wäscht mit sd. W., löst in HCl, verdampft, bis sich Kristalle an der Oberfläche zu bilden beginnen, läßt abkühlen, konz. das Filtrat, vereinigt beide Kristt. und reinigt durch mehrfaches Umkrist. aus HCl (1 : 1). A. C. RICE, H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 895). — 2. Na_2O_2 empfehlen (für die Analyse) A. TRAVERS (*Chim.* I. **2**, (1919) 385) und J. A. HOLLADAY (*Privatmitteilung* an LUNDELL u. KNOWLES (1440)).

Zu S. 13, Z. 5 v. o. — 3. K_2CO_3 liefert eine Schmelze, aus der nur durch Lösen in HFl und Krist. des Doppelsalzes reines ZrO_2 gewonnen werden kann. Das Krist. ist wegen der Schwerlöslichkeit des Doppelfluorids sehr lästig und läßt sich ohne einen kleinen Übsch. an HFl nicht vornehmen. B. FRANZ (*Ber.* **3**, (1870) 58). Beim Schm. mit Na_2CO_3 wächst die Menge des in 70 %ig. H_2SO_4 l. werdenden Anteils [s. dazu weiter unten] bei gleich bleibender Na_2CO_3-Menge und Zeit mit steigender Temp.; bei gleicher Na_2CO_3-Menge und Temp. mit zunehmender Zeit; bei gleich bleibender Temp. und Zeit mit abnehmender Na_2CO_3-Menge bis 1 Mol. Na_2CO_3 : 1 Mol. ZrO_2. Wird die Na_2CO_3-Menge wesentlich kleiner, so geht die Ausbeute wieder zurück. DRÖSSEL. Man erhitzt mit so viel Alkalicarbonat, daß davon 0.75 bis 2 Mol. auf 1 Mol. ZrO_2 und 1 bis 1.5 Mol. auf 1 Mol. Al_2O_3 und SiO_2 kommen und löst die in W. unl. Zr-Verbb. in einer Säure. O. RUFF (*D. R.-P.* 383324, 27. 9. 1921; *Am. P.* 1454564, 18. 11. 1922). Man schm. mit mehr als der 6fachen Menge Na_2CO_3, wäscht die l. Bestandteile aus, behandelt den Rückstand mit verd. HCl und glüht. W. R. LOVERMAN für NATIONAL CARBON Co. (*Am. P.* 1261948, 18. 8. 1915). Man schm. mit mindestens der achtfachen Menge Na_2CO_3, hält 3 Stdn. geschm., laugt die erkaltete und zerkleinerte M. mit der 10fachen Menge h. W., kocht, läßt stehen, dekantiert und wiederholt zweimal. Bei mehr als dreimaligem Waschen entsteht fein verteiltes ZrO_2, aq. das schwierig zu filtrieren und zu waschen ist. SiO_2 wird nur teilweise entfernt, weil in W. unl. Na-Zr-Silikat entsteht. Der Laugerückstand wird mit konz. H_2SO_4 bis nahe zur Trockne gebracht, nach dem Auftreten weißer Dämpfe kurze Zeit weiter erhitzt und nach dem Erkalten mit k. W. gelaugt. Mit verd. Säure geht viel SiO_2 in Lsg. und macht die darauf folgende Reinigung schwierig. Bei zu starker Verd. der Säure entstehen unl. basische Salze. MARDEN u. RICH (I, 49). Man erhitzt mit der mol. Menge Na_2CO_3 mindestens 2 Stdn. auf 1200° bis 1400°, laugt die Schmelze zweimal mit W. bei 125° bis 135° im Autoklaven, behandelt den Rückstand bei 121° bis 135° mit

verd. H_2SO_4 und fällt mit Na_2CO_3. [Weiterbehandlung s. unter β), S. 682).] Bei Ti-haltigem Mineral darf die Endkonz. der Säure nicht 10% übersteigen. Dann bleibt TiO_2 zum größten Teil im unl. Rückstand, und der Rest geht beim Reinigen in die Mutterlauge. DRÖSSEL.

Zu S. 13, Z. 10 v. o. — 4. Man trägt gepulverten Zirkit langsam in die Schmelze von 3 T. NaOH und 3 T. Na_2CO_3 ein, erhitzt 1 Stde., bis die Schmelze klar ist, wäscht nach dem Zerkleinern dreimal mit h. W., digeriert den Rückstand mit konz. HCl, bringt zur Trockne, nimmt mit W. auf, kocht das Filtrat mit übsch. Na_2CO_3, wodurch Fe gel. bleibt, Zr, Ti und Al sich wieder lösen, und fällt die beiden erstern durch Einleiten von CO_2 in das Filtrat. Geeignet zum Anreichern des Zr. MARDEN u. RICH (I, 60, 64). Man laugt die Schm. mit sd. W., entfernt den Rest des Na_2SiO_3 durch SO_2-haltiges W., löst Natriumzirkonat mit HCl als $ZrOCl_2$, aus dem Rückstand ZrO_2 durch H_2SO_4, fällt die erstere Lsg. mit Na_2S, verwandelt in $Zr(SO_4)_2$, vereinigt mit dem andern, verdampft und glüht. SOC. D'ÉTUDE DES AGGLOMÉRÉS (*Franz. P.* 584720, 17. 10. 1923). — 5. Man schließt mit Alkalien unter Zusatz von Na_2SO_4 und C auf, kocht mit W. Aluminat und Silikat aus, löst FeS aus dem Rückstand mit wss. SO_2 und trennt TiO_2 vom ZrO_2 durch Säuren geeigneter Konz. DRÖSSEL.

Zu S. 13, Z. 12 v. o. — 6. Man digeriert Zirkit mit der vierfachen Menge H_2SO_4 1 bis 2 Stdn. bei 400° (techn. zweckmäßig länger unter Zurückhalten der H_2SO_4 oder Verw. eines Übsch.), erhitzt langsam 1 Stde. auf 650° und laugt mit viel W. (15 bis 50 Vol.). [Vorteile des Verf. s. unter b[1, a]), S. 678.] Kleine Mengen Zirkit werden fast vollständig zers., größere zu 60 bis 95%. Zu schwaches Glühen vermindert das Ausbringen. Die Eisensulfate zers. sich erst gegen 650°, bei welcher Temp. auch $Zr(SO_4)_2$ und andere Sulfate merklich zers. werden. Für dieselbe Glühtemp. wächst die gel. Menge mit dem Vol. des W. MARDEN u. RICH (I, 51, 57). Man löst die aufgeschlossene M. in möglichst wenig W. und fällt aus der Lsg. $Zr(SO_4)_2$ durch Säure oder hydrolysiert, wobei ZrO_2, 1.4 SO_3 entsteht, das in ZrO_2, 0.75 SO_3 übergeführt werden kann. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-(AUER-)GES. (*Engl. P.* 222486, 24. 9. 1924, Prior. 25. 9. 1923). Man zers. mit nicht mehr als der doppelten Menge H_2SO_4, neutral. die Lsg. und fällt körniges basisches $ZrSO_4$. LINDSAY LIGHT COMP. (*Am. P.* 1530139, 23. 5. 1923). Man setzt zur Lsg. der Schmelze NaCl, läßt das Doppelsalz krist., verdampft das übsch. W. und HCl, schm. den Rückstand, bis ZrO_2, Fe_2O_3 u. TiO_2 unl. sind, laugt und behandelt so mit verd. Mineralsäuren, daß sämtliche Oxyde außer ZrO_2 in Lsg. gehen. CH. J. KINZIC für THE TITANIUM ALLOY MFG. COMP. (*Am. P.* 1494426, 30. 9. 1922).

Zu S. 13, Z. 12 bis 15 v. o. — 7. Man schließt amerikanischen Zirkon mit $KHSO_4$ auf, laugt die fein gepulverte Schmelze mit sd. W., dem etwas H_2SO_4 zugefügt ist, trägt den Rückstand (3 ZrO_2,SO_3) in kleinen Mengen in schm. NaOH ein, zieht die Schmelze mit k. W. aus, löst den Rückstand in h. konz. H_2SO_4, verd., filtriert und fällt mit NH_3. FRANZ. $KHSO_4$ und $K_2S_2O_7$ wirken langsam und oft unvollständig auf Zirkon. LUNDELL u. KNOWLES (1440). Vorzuziehen ist $NaHSO_4$. J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **10**, (1850) 354); LUNDELL u. KNOWLES. [S. a. unter b[3]).] Man schm. mindestens 15 T. $NaHSO_4$ im Gußeisengefäß, gibt fein zerkleinerten Zirkit langsam zu, erhitzt weiter, bis die Schmelze klar ist, pulvert die erkaltete M. fein und laugt mit 5 %ig. H_2SO_4. Die Lsg. darf nicht erhitzt werden, weil sonst $Na_4Zr(SO_4)_4$ fällt. MARDEN u. RICH (I, 49). Schm. man mit der vierfachen Menge $NaHSO_4$ und zieht mit W. aus, so enthält die Lsg. 50% des Zr im Erz. ROSSITER u. SANDERS (70). Ähnlich: L. E. BARTON u. CH. J. KINZIC für THE TITANIUM ALLOY MFG. COMP. (*Am. P.* 1451004, 16. 7. 1921).

Zu S. 13, Z. 14 v. u. im 1. Absatz. — 8. Erhitzen mit NaCl und Koks. Bis 50 % des Zr können als $ZrCl_4$ abdest. werden. Schwierige App.-Frage. MARDEN u. RICH (I, 50).

Zu S. 13, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — 9. Man red. SiO_2-haltige Mineralien mit C über 2220°, am besten im Lichtbogen und unter Verw. von annähernd nur so viel Koks wie zur B. von SiC erforderlich ist. 90 bis 95 % des SiO_2 entweichen. J. G. THOMPSON (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **40**, (1922) 445). Ähnlich für „Zirkonit" [wohl Zirkit]: L. BURGESS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **47**, (1925) 321); für Zirkon mit der 1⅛fachen Menge Kohle bei Weißglut [bei der Zr-Si entstehen soll]: P. JOST u. PH. PLÖCKER (*D. R.-P.* 285981, 1. 2. 1914).

Zu S. 13, Ende des 1. Absatzes. — 10. Man schließt mit CaC_2 (auch andern Carbiden) auf oder mit übsch. CaO und einem zu seiner Red. ungenügenden Zusatz von C, auch in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihalogenid. H. HERZFELD (*D. R.-P.* 290878, 29. 5. 1914).

Zu S. 13, Z. 8 im 2. Absatz. — Man digeriert den alkal. Aufschluß nach dem Laugen mit W. mit HCl 1 : 1. W. R. LOVEMAN für NATIONAL CARBON COMP. (*Am. P.* 1261948 (1918)). Das Prod. ist sehr unrein. Durch 0.5 %ige k. HCl läßt sich $Ti(OH)_4$ aus dem Gemenge mit $Zr(OH)_4$ fast vollständig entfernen. MARDEN u. RICH (I, 65).

Zu S. 13, Z. 5 v. u. im 2. Absatz. — Ein zur Darst. von Fe-Legierungen des Zr brauchbares rohes Oxydgemisch kann billig erhalten werden, wenn man den filtrierten und verd. Auszug der $NaHSO_4$-Schmelze kocht, mit NH_3 (oder NaOH oder Na_2CO_3) alkal. macht, filtriert, trocknet, noch etwa 30 % Na-Salze mit h. W. auszieht, filtriert, wäscht und SiO_2 mit HFl und H_2SO_4 entfernt. Ausbeute etwa 75 % des Zr im Mineral. MARDEN u. RICH (I, 65).

Zu S. 13, Z. 4 v. u. — Man erhitzt das aus natürlichem Zirkon im el. Ofen gewonnnene, Fe und etwas Si enthaltende ZrC auf Dunkelrotglut im Cl-Strom, wobei sich kein fl. $SiCl_4$ verdichtet, nimmt die Chloride mit sd. konz. HCl auf, wäscht das sich abscheidende fast reine $ZrCl_4$ mit konz. HCl, löst in W., dampft mit HCl bei nicht zu hoher Temp. zur Trockne, nimmt mit W. auf, filtriert, fällt mit NH_3 und glüht das völlig weiße, von Fe und Si freie $Zr(OH)_4$ im Perrot-Ofen. H. MOISSAN u. F. LENGEFELD (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1276). Das aus ZrC und Cl gebildete $ZrCl_4$ ist fast rein. BURGESS. Es entsteht zwar schon bei 400°, in befriedigender Ausbeute aber erst bei höherer Temp. (z. B. 800°), für die schwierig ein geeigneter App.-Stoff zu finden ist. MARDEN u. RICH (I, 50).

Zu S. 13, Z. 3 v. u. — Man löst in verd. Mineralsäuren und filtriert von übsch. C, JOST u. PLÖCKER; löst in HCl, entfernt das Kieselsäuregel, reinigt das $ZrOCl_2$ und glüht. HERZFELD. Bei nicht zu hoher Glühtemp. mengt sich dem ZrO_2 basisches Salz bei. JOST u. PLÖCKER. Verd. Säuren lösen ZrC schwierig. In die HCl-Lsg. gehen die meisten Verunreinigungen des Minerals. MARDEN u. RICH (I, 50).

β) *Reinigung, besonders von Eisen.* — S. a. unter b³). — Diese Bezeichnung und Bemerkung füge auf S. 13, Z. 2 v. u. ein.

Zu S. 14, Ende von Verf. 2. im 1. Absatz. — M. DITTRICH u. R. POHL (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 236). $(NH_4)_2CO_3$ löst aus dem frisch gefällten Hydroxydgemenge Zr bei 50° bis 60° vollkommen (durch NH_3 nicht wieder fällbar). R. LESSNIG (*Z. anal. Chem.* **67**, (1925/26) 345).

Zu S. 14, Ende von Verf. 3. im 1. Absatz. — Man digeriert die nach (4) unter α) [S. 680] erhaltene und mit h. W. gewaschene Schmelze mit HCl 1 : 1, verd. so, daß 10 T. Fl. auf 1 T. Mineral kommen, kocht, leitet kurze Zeit SO_2 (10 % der ber. Menge) ein, wäscht durch Dekantieren, filtriert, trocknet und glüht. Das Zr fällt vollständig, aus H_2SO_4-Lsg. schwieriger. MARDEN u. RICH (I, 60). Das Ausbringen aus der $NaHSO_4$-Schmelze von Zirkit ist, wie auch bei Verf. 4., unvollständig. MARDEN u. RICH (I, 62).

Zu S. 14, Ende von Verf. 4. im 1. Absatz. — Man muß zu der verd. (1 T. ZrO_2, 50 T. W.) schwach sauren Lsg., die kein übsch. Alkalisalz enthält, das $Na_2S_2O_3$ bei 70° fügen, nach der Fällung kochen und erst nach einiger Zeit filtrieren. $Zr(SO_4)_2$ ist so gut geeignet wie $ZrOCl_2$, wenn nur kleine Mengen K oder Na zugegen sind. Vor dem Kochen ist die Fl. nur getrübt. Einigermaßen beträchliche Mengen S deuten auf zu hohen Säuregehalt oder Ggw. eines Oxd.-Mittels. $Na_2S_2O_3$ für techn. Verw. zu teuer. MARDEN u. RICH (I, 59). Man fällt die Lsg. der zur Trockne gebrachten und gepulverten M., die durch Erhitzen des Minerals mit übsch. konz. H_2SO_4 erhalten ist, in verd. H_2SO_4 mit $Na_2S_2O_3$ bei 100°, filtriert und glüht. W. R. LOVEMAN für NATIONAL CARBON Co. (*Am. P.* 1297371, 1. 9. 1915).

Zu S. 14, Ende von Verf. 5. im 1. Absatz. — Umkrist. von $ZrOCl_2,8H_2O$ (gewöhnlich 5 bis 10 mal) ist eins der besten Verf. zur Reinigung, techn. zu teuer. Man löst 95 bis 98%ig. ZrO_2, fällt, wenn Alkalisalze zugegen sind, mit NH_3, wäscht, trocknet bei 100°, löst in h. konz. HCl und läßt krist. Bei sehr hohem Gehalt an SiO_2 muß dieses erst wie gewöhnlich unl. gemacht werden. $ZrOCl_2$ wird verglüht (hartes, körniges ZrO_2) oder zunächst in W. gel. und mit NH_3 gefällt (mehlartiges ZrO_2). MARDEN u. RICH (I, 58). — 5ª. Man löst den Laugerückstand der Alkalischmelze von brasilianischem Zirkonerz in HCl, verd. auf 9% $Zr(OH)_4$, erhitzt im Autoklaven 5 Stdn. auf 200°, zentrifugiert und wäscht. P. ASKENASY für CHEM.-MET. INDUSTRIE-GES. (*Am. P.* 1158769, 30. 4. 1913). — 5ᵇ. Zweckmäßig läßt man nach Entfernung des SiO_2 Nadeln von $ZrOCl_2,8H_2O$ aus der konz. Lsg. krist., saugt ab, wiederholt Lösen und Kristallisierenlassen mehrere Male, fällt mit NH_3, löst das von der größten Menge Verunreinigungen freie $Zr(OH)_4$ in HCl, läßt krist., behandelt die schwach saure wss. Lsg. 24 Stdn. mit H_2S, filtriert von dem rötlichschwarzen gallertartigen Nd. (Ag_2S, CuS und etwas $Zr(OH)_4$) ab, versetzt das mit H_2S gesättigte Filtrat mit etwas NH_3, säuert das Filtrat an, kocht H_2S fort, fällt aus der konz. Lsg. Gd-Erden durch überschüssige Oxalsäure, behandelt mit $(NH_4)_2C_2O_4$, entfernt Fe durch wiederholtes Krist. des $ZrOCl_2$ aus konz. HCl, wäscht mit HCl im Gemisch mit 1 T. A. und 10 Ae. und macht alkalifrei durch mehrmaliges Fällen mit NH_3, Wiederlösen in HCl, Fällen und anhaltendes Waschen mit W. an der Pumpe (für 20 g $Zr(OH)_4$ 150 mal mit mindestens 50 l W.). G. H. BAILEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 75). — 5ᶜ. Man entfernt die Verunreinigungen des $ZrOCl_2$ ($FeCl_2,TiCl_4$ usw.) mittels eines Gemisches von HCl und einem niederen Alkohol oder Keton, oder wäscht den Nd. mit dem Gemisch oder krist. aus dem h. Gemisch um und wäscht damit. H. v. SIEMENS u. H. ZANDER für GEBR. SIEMENS & Co (*D. R.-P.* 410916, 2. 3. 1922).

Zu S. 14, Ende von Verf. 6. im 1. Absatz. — Man löst den nach (3) unter α) [S. 679], erhaltenen Nd. der Oxyde des Zr, Al, Fe, Ti in konz. HCl, äthert Fe aus, krist. aus dieser Lsg. $ZrOCl_2$ mit konz. HCl und glüht. DRÖSSEL.

Zu S. 14, Ende von Verf. 7. im 1. Absatz. — Man fügt zu der nach (6) unter α) [S. 680] erhaltenen Lsg. des Sulfats in 50 T. k. W. nach dem Filtrieren Na_2CO_3, bis eben $Zr(OH)_4$ zu fallen beginnt, läßt 3 bis 4 Tage bei Zimmertemp. stehen, filtriert, wäscht und glüht bei 800° bis 1000°. Das ZrO_2 ist nahezu frei von Fe, Al und Ti (99.84%ig.) Das Verf. ist einfacher als das Krist. des basischen Sulfats. MARDEN u. RICH (I, 57). Für das Krist. von $4ZrO_2,3SO_3,14H_2O$ muß die Lsg. praktisch frei von Na, K und Ca sein, anfänglich 0.5% und im Verlauf der Hydrolyse höchstens 3.5% H_2SO_4 enthalten, genügend verd. sein (1 : 50 für Zirkit, 1 : 80 für Zirkone mit mehr Fe und Ti als Ausgangsstoff) und auf 39.5° gehalten werden. Bei zu starker Verd. fällt ZrO_2, aq. MARDEN

u. RICH (I, 55). Man versetzt die aus der NaOH-Schmelze erhaltene $ZrOCl_2$-Lsg. mit einem kleinen Übsch. wss. SO_2, um Fe^{III} zu red., kocht, bis sich das Zr als bas. Sulfat absetzt, wäscht durch Dekantieren, filtriert, trocknet und glüht oder fällt mit Alkali und glüht. 98 bis 99%ig., Rest SiO_2 und Al_2O_3, Fe-frei. ROSSITER u. SANDERS (71). Man stellt $5ZrO_2,3SO_3,13H_2O$ dar, indem man eine 100 g ZrO_2 enthaltende Menge Oxychlorid in 3 l W. löst, mit HCl ansäuert, 48 g H_2SO_4 zusetzt und erhitzt. Der weiße kristsch. Nd. ist bei unreinem Rohstoff frei von Fe, Ti, Si. Das Verf. ist dem mehrere Tage dauernden vorzuziehen, nach dem das Gemenge von Zirkoniumoxychlorid und H_2SO_4 in der Kälte oder bei 40° stehen bleibt. E. J. PUGH für PENNSYLVANIA SALT MFG. Co. (*Am. P.* 1316107; *Chem. Met. Engng.* **21**, (1919) 742). Man erzeugt $7ZrO_2,3SO_3,14H_2O$ oder $3ZrO_2,2SO_3,6H_2O$ [s. diese], die frei von Fe und Ti krist., und glüht. K. LEUCHS (*D. R.-P.* 285344, 7. 3. 1914; *Zus.* 295246, 1. 8. 1915). Man erhitzt die mit H_2SO_4 allein oder im Gemisch mit HCl erhaltene Lsg. nach (5a) im Autoklaven. ASKENASY. Die Aufschwemmung von basischem Sulfat wird mit starkem NH_3 behandelt. THE IMPERIAL TRUST FOR THE ENCOURAGEMENT OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH, R. T. GLAZEBROOK, W. ROSENHAIN u. E. H. RODD (*Engl. P.* 112973, 23. 1. 1917; *J. Soc. Chem. Ind.* 37, (1918) A., 181). — 8. Man schließt Malakon mit H_2SO_4 von 65° auf, fällt SiO_2 durch Verd., dampft die übsch. Säure ab, fällt quantitativ Zr und Hf mit K_2SO_4, löst in konz. Na_2CO_3-Lsg. und fällt die dadurch an Zr stark angereicherte Lsg. mit NaOH. M. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377). — 9. Man erhitzt neutrale oder saure Zirkoniumsalz-Lsgg. im Gemisch mit anderen Salzen unter Druck über den Sdp. der Fl. bei gewöhnlichem Druck, wobei die färbenden Verunreinigungen in Lsg. bleiben. Das durch Hydrolyse beim Sdp. unter gewöhnlichem Druck erhaltene $Zr(OH)_4$ kann auch durch Behandlung unter Druck bei höhern Temp. gut filtrierbar gemacht werden. B. HAVAS (*D. R.-P.* 262009, 5. 5. 1912).

10. Als Phosphat [vgl. S. 36, 37 und Nachträge, sowie Hf]. Der flockige Nd. ist techn. schwierig zu filtrieren und auszuwaschen [auch MARDEN u. RICH (I, 61)] und nur durch Schm. mit NaOH in ZrO_2 überzuführen. T. C. NONAMAKER (*Chem. Met. Engng.* **31**, (1924) 151). Man fällt sehr verd. Lsgg., die 3 bis 20% H_2SO_4 oder HCl enthalten, zweckmäßig unter Rühren und Erwärmen und Schm. mit NaOH, MARDEN u. RICH (I, 61); fällt $Zr(HPO_4)_2$ aus stark saurer Lsg., löst in HFl und fällt mit NaOH. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 192). Beim Fällen des Phosphats aus annähernd neutraler Lsg. hydrolysiert es merklich. Der hydrolysierte Teil altert unter vielen Umständen und löst sich dann nicht mehr quantitativ. DE BOER (193). TiO_2 wird durch H_2O_2 in Lsg. gehalten. MARDEN u. RICH (I, 61); DE BOER (192). Man fällt die h. Sulfatlsg. der Schmelze von 1 T. Zirkit mit 10 T. $NaHSO_4$ [S. 680] in 200 T. W. nach dem Filtrieren mit der ber. Menge Na_2HPO_4, dekantiert, filtriert, wäscht, trocknet, schm. mit NaOH (3 T. auf 1 T. Nd.), laugt mit h. W., löst aus dem Rückstand Fe und andere Verunreinigungen mit HCl 1 : 3, filtriert, wäscht und trocknet. Die aufgeschlossene Menge (60 bis 70%) wird vollständig ausgebracht. Prod. etwa 98%ig. Zur Gewinnung des Ti wird das Filtrat vom Phosphat-Nd. nahezu neutralisiert und gekocht oder hydrolysiert oder nach dem Fällen des Zr aus saurer Lsg. in Ggw. von H_2O_2 red. (z. B. durch SO_2) und mit Na_2HPO_4 gefällt. MARDEN u. RICH (I, 62). Man fällt aus der filtrierten wss. Lsg. der $NaHSO_4$-Schmelze das Hydroxyd (meist stark braun), wäscht durch Dekantieren sulfatfrei, läßt gut absitzen, hebert die Fl. ab, löst in konz. HCl, versetzt nochmals mit mindestens derselben Menge HCl, fällt mit verd. H_3PO_4 (1 Vol. D. 1.75 : 3 Vol. W.) so, daß nicht sämtliches Fe gebunden wird, und daß die Fl. mit Alizarinsulfonsäure keine Zr-Rk. [S. 672], mehr gibt, verd. unter gutem Rühren mit dem 4- bis 5fachen Vol. W., läßt absitzen, hebert

die Fl. ab, wäscht abwechselnd mit konz. HCl und mit W., bis der Nd. weiß ist und nach Zusatz von HCl mit KSCN keine Fe-Rk. mehr zeigt, wäscht 1- bis 2mal nur mit W., löst in HFl unter Rühren, läßt in etwas verd. NaOH fließen und dekantiert, bis kein Fe mehr nachweisbar ist. Soll das $Zr(OH)_4$ zur Darst. von Salzen benutzt werden, so muß jede Erwärmung vermieden werden. DE BOER (193). — 11. Benutzung von $Na_4P_2O_7$. R. J. CARNEY (*Am. P.* 1182880 (1916)). — 12. Durch das in W. l. NH_4-Salz einer Zirkoniumcarbonatosäure. [Analytisch.] Man versetzt die alkalifreie HCl-Lsg. mit NH_4Cl und NH_3, bis eben ein Nd. entsteht, gibt noch einige Tropfen NH_3 und 100 ccm k. gesättigte $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. zu, verd., erhitzt 5 bis 10 Min. auf 70° bis 80°, filtriert vom $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$, wäscht mit k. W., löst in HCl, fällt nochmals, vereinigt die Filtrate, säuert mit HCl an, konz. die Lsg., fällt das Zr mit NH_3 bei 50° und glüht bei 1000°. R. LESSING (*Z. anal. Chem.* **67**. (1925) 341). — 13. Man fällt das Citrat (l. in übsch. Citronensäure und in NH_3) und verglüht. Danach kann in $ZrCl_4$ verwandelt werden. D. H. BROPHY (*Sc.* **61**, (1925) 372).

Zu S. 14, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Statt „8." lies „14.".

Zu S. 14, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — 15. Ti [s. a. Verf. 10.] wird nach STREIT u. FRANZ entfernt aus dem $Zr(OH)_4$, das erhalten wird, wenn man unreines $Zr(OH)_4$ aus den Mineralien nach BERZELIUS [S. 13] darstellt, in Sulfat verwandelt, die Lsg. kocht, mit übsch. Oxalsäure und $(NH_4)_2C_2O_4$ versetzt und das Filtrat mit KOH fällt. Zur weitern Reinigung kann man [vgl. Verf. 7. auf S. 14] die Lsg. von 1 T. $Zr(SO_4)_2$ in 5 T. W. bei 40° 2 Tage stehen lassen, Nd. ($4ZrO_2$, $3SO_3$, $15H_2O$) und Mutterlauge trennen, in $Zr(SO_4)_2$ zurückverwandeln, beide wie vor behandeln und so fortfahren. Die Verunreinigungen reichern sich in den Mutterlaugen an. Die Ndd. sind meist schon nach zweimaliger Wiederholung spektralanal. rein. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Ber.* **43**, (1910) 1809). — 16. Die Trennung des Ti in einigermaßen erheblicher Menge als K_2TiFl_6 ist sehr schwierig. Dagegen gelingt die Reinigung eines an Ti und Fe armen (2 bis 5%) ZrO_2 von ihnen durch 3 Kristt. MARDEN u. RICH (I, 63). — 17. Fällt man [analytisch] die schwach schwefelsaure Lsg. mit Na_2HPO_4 oder $(NH_4)_2HPO_4$ in Ggw. von übsch. H_2O_2, so bleibt Ti in Lsg. W. F. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **176**, (1900) 114; **422**, (1910) 141; *Die Analyse der Silicat- u. Carbonatgesteine, Leipzig* **1910**); J. BROWN u. H. T. MADDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 37). — 18. Beim Schm. mit PCl_5 und fraktionierten Dest. geht zunächst $FeCl_3$, dann $2HfCl_4,PCl_5$ ($POCl_3$) und erst zuletzt die Zr-Verb. über. VAN ARKEL u. DE BOER. [Näheres unter Zr und P, sowie bei Hf.] — 19. Zur Befreiung von Ti, Th und Ce ist die Fällung als $(ZrO)HAsO_4$ aus sd. HNO_3-Lsg. geeignet. Bei Ggw. von Ti oder Ce setzt man H_2O_2 zu; bei der von Th muß die Lsg. mindestens 1.13n. an HNO_3 sein und ein möglichst geringen Übsch. an Na_2HAsO_4 benutzt werden. Mit dem Zr fällt Hf. [Nähere Vorschriften, die nur anal. Interesse haben, im Original.] L. MOSER u. R. LESSNIG (*Monatsh.* **45**, (1924) 324). — 20. Phenylarsonsäure fällt Zr mit Ti aus stark salzsaurer Lsg.; Ce und Th bleiben gel. As wird durch Erhitzen im H-Strom schnell entfernt. C. JAMES (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 209). — 21. Trennung von Th durch das unl. $ThFl_4$ [S. 88]. DELAFONTAINE.

b²) *Aus Eudialyt und Euxenit.* — So lies auf S. 14 Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 14, Ende. — *Euxenit* schließt man durch wiederholtes Abrauchen mit konz. H_2SO_4 auf und krist. K_2ZrFl_6. Trennung von Sc auch durch Fällen mit $NaJO_3$ (Sc bleibt gel.), von Ti durch Fällen des bis 360° getrockneten Sulfats aus wss. Lsg. durch konz. H_2O_2. K. A HOFMANN (*Ber.* **43**, (1910) 2632).

b³) *Aus überwiegend ZrO_2 haltigen Stoffen (auch Reinigung).* — α) *Im allgemeinen.* — So lies auf S. 15, Z. 1 v. o. und füge an den 1. Absatz an: — Man rührt pulverförmige Zirkonerde des Handels mit konz. H_2SO_4 zu einem magern Brei an, erhitzt

langsam bis zur beginnenden Verflüchtigung, läßt abkühlen, zieht mit W. aus, filtriert und glüht. Noch sehr unrein. WEISS (mit LEHMANN) (186). — 1. Geeignet ist $KHSO_4$ und $K_2S_2O_7$. G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* 42, (1920) 1440). — 2. Brasilianische Zirkonerde [*Zirkonfavas*] (mit etwa 7% SiO_2) wird zweckmäßig mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen. Dies erfolgt leichter als durch $KHSO_4$ und ergibt eine viel leichter l. Schmelze. Alkal. Stoffe schließen entweder zu geringe Mengen auf oder greifen die Gefäße stark an. Man schm. (nach feinstem nassen Vermahlen in einer Porzellankugelmühle und Trocknen) mit der 5- bis 6-fachen Menge $NaHSO_4$ vor dem Gebläse, bis die M. zähfl. ist, behandelt mit viel W., wiederholt mit dem Rückstand Schm. und Laugen zweimal, mahlt den Rückstand 2 Tage, kocht SiO_2 mit NaOH aus, schm. den Rückstand sechsmal abwechselnd mit Na_2CO_3 und $NaHSO_4$ unter jedesmaligem Laugen, vereinigt die grünen Lsgg., versetzt unter starkem Rühren mit Na_2CO_3 bis zum bleibenden Nd., löst ihn gerade in H_2SO_4, läßt unter Rühren erkalten, nutscht $Na_2SO_4,10H_2O$ ab, versetzt mit NH_3 und so wenig Oxalsäure, daß sich nicht $(NH_4)_4Zr(C_2O_4)_4$ bilden kann, rührt nach Albfiltrieren von einem geringen roten schleimigen Nd. (seltene Erden) Na_2CO_3 bis zur Trübung ein, läßt 1 Stde. stehen, erhitzt längere Zeit, filtriert den lachsfarbenen Nd., der fast sämtliches Zr enthält [über die geringe Menge der aus dem Filtrat durch NH_3 noch fallenden Ndd. s. *a. a. O.*, 197], ab, verrührt mit W. zu einem dünnen Brei, versetzt mit HNO_3 sowie so viel krist. Oxalsäure und NH_3, daß nach mehrtägigem Kochen bis auf einen geringen mißfarbenen Rückstand eine hellgrüne Lsg. entsteht, neutral. genau mit NH_3 und läßt abkühlen (hellchamoisfarbener kristsch. Nd. I), kocht das Filtrat mit NH_3, läßt abkühlen, filtriert und erzeugt ebenso noch 3 Ndd. Der dritte enthält viel Fe; die andern haben dasselbe Aussehen wie I. Man löst *Nd. I* in $(NH_4)_2C_2O_4$, und etwas HCl, konz. die grüne Lsg., läßt auf Eis krist., verd. die Mutterlauge etwas und kocht mit NH_3, fällt das Filtrat noch zweimal, fraktioniert mit NH_3 (die dritte Fraktion enthält mehr Fe) [vereinigt die Fraktionen, die gleich rein sind, sodaß die vorherigen Maßnahmen wohl fehlen können], trocknet die Oxalate 4 Wochen an der Luft, pulvert, trägt allmählich in h. H_2SO_4 ein, neutral. mit NH_3, versetzt mit $(NH_4)_2S$, löst FeS durch wss. SO_2, dekantiert zweimal, trocknet den Nd. in einer Porzellanschale ein, glüht, zerreibt fein, schm. mit $(K,Na)HSO_4$, übergießt die noch h. M. mit W., kocht unter Verd., neutral. annähernd mit KOH, nutscht nach 1 Tage $K_4Zr(SO_4)_4$ ab, deckt einmal mit konz. K_2SO_4-Lsg., erwärmt mäßig mit KOH, dekantiert zweimal, trägt in h. konz. HCl ein, kocht, filtriert, dampft ein, verd. mit sehr viel W., kocht 2 bis 3 Stdn., raucht das ausfallende $ZrOCl_2$ mit konz. H_2SO_4 ab, nimmt mit W. auf, entfernt Fe zum großen Teil durch Elektrolyse nach Zusatz von $(NH_4)_2C_2O_4$, den Rest durch H_2S aus amkal. weinsaurer Lsg., erwärmt, filtriert, wiederholt dies, bis das Filtrat völlig klar bleibt, dampft zur Trockne, glüht heftig, kocht mit HCl aus und verglüht wieder. Mit den beiden ersten Fraktionen des *Nd. II* verfährt man zunächst wie vor (dreimaliges Fraktionieren mit $(NH_4)_2C_2O_4$ und NH_3, zweimaliges als $ZrOCl_2$, Verglühen, Auskochen mit HCl). Man raucht dann mit HFl auf dem Wssb. ab, bis die Oxyde völlig l. sind, hierauf mit konz. H_2SO_4, nimmt mit viel W. auf, fällt mit NH_3 in der Kälte, dekantiert zweimal, löst in HNO_3, fällt K_2ZrFl_6, nutscht ab, krist. zweimal um, raucht mit konz. H_2SO_4 ab, fällt mit NH_3, krist. K_2ZrFl_6, vereinigt die letzten Kristt. und führt in ZrO_2 über. Die beiden letzten Fraktionen von II löst man als Fluorid in

viel W., fällt nacheinander mit NH_3 und Oxalsäure, wiederholt die letztere Fällung mit der HNO_3-Lsg. des Hydroxyds viermal, fällt die stark verd. H_2SO_4-Lsg. des Hydroxyds durch Kochen mit wenig Essigsäure, wiederholt dies mit den Filtraten sechsmal, fällt mit NH_3 und verglüht zu ZrO_2. L. WEISS (mit R. LEHMANN) (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 194). — 3. Aus natürlicher Zirkonerde lassen sich die bräunlich-gelben Fe-Verbb. teilweise mech. nach Zerkleinern entfernen. Man kann sie und Ti meist zum großen Teil durch wiederholtes Auskochen mit mäßig konz. HCl [s. a. Verf. 11.] oder H_2SO_4 entfernen. — Gelingt dies nicht, so zieht man (Verss. mit J. TELETOW) das fein gepulverte Mineral mit wss. Säuren aus, filtriert vom Ungel., neutral. bis zur beginnenden Trübung mit NH_3, fügt so viel gepulvertes $(NH_4)_2CO_3$ unter Rühren zu, bis sich von dem Nd. nichts mehr löst, versetzt nochmals mit derselben Menge $(NH_4)_2CO_3$, erwärmt vorsichtig, bis sich zunächst sämtliches Fe niedergeschlagen hat, und dann, bis die Fl. keine Ti-Rk. (Gelbfärbung durch H_2O_2 nach Ansäuern mit H_2SO_2) mehr gibt, kühlt sofort, filtriert, entfernt CO_2 durch vorsichtiges Ansäuern mit H_2SO_4 und Erwärmen unter Turbinieren, fällt mit übsch. NH_3 und dekantiert in hohen Stutzen. Ausbeute aus 100 g Mineral 195 g $ZrOCl_2$. — Sonst erhält man reine Zr-Verbb. durch Aufschließen mit $NaHSO_4$ oder (schneller und bequemer) mit $KHFl_2$. E. WEDEKIND (*Ber.* **43**, (1910) 291, 294, 292).

4. Man mahlt Zirkonerde in Ggw. von Wasserglas und Ätzalkali in der Kolloidmühle, wobei nur ZrO_2 kolloid gel. wird, das von den grob dispers bleibenden Beimengungen durch Zentrifugieren, Elektroosmose oder dgl. getrennt wird. PLAUSON'S (PARENT CO.) LTD. (*Engl. P.* 196944, 28. 10. 1921). Reinigen von kolloiden Stoffen wie bei den seltenen Erden [Nachtrag zu S. 396]. — 5. Man erhitzt die Mineralien mit einem Red.-Mittel auf solche Temp., daß ein Teil der Verunreinigungen in Metall übergeführt wird und trennt ZrO_2 davon. O. HUTCHINS für THE CARBORUNDUM CO. (*Am. P.* 1427816, 22. 9. 1920). — 6. Man schm. [für die Analyse] fein gepulverte und gebeutelte rohe Zirkonerde mit dem 4- bis 5-fachen Übsch. an $NaHSO_4$ sehr lange unter zeitweisem Zusatz von $NaHSO_4$, löst in W., wiederholt, wenn der Rückstand nicht rein weiß ist, das Schm., fällt mit H_2S das vom Tiegel abgel. Pt, dampft dreimal zur Trockene, erhitzt auf 110°, löst, filtriert, wäscht mit viel W., schließt den Rückstand mit $NaHSO_4$ auf, löst, vereinigt mit dem SiO_2-Filtrat, neutral. nahezu mit NH_3, setzt übsch. Ammoniumoxalat und -tartrat sowie übsch. NH_3 zu, leitet H_2S ein, dampft das Filtrat ein und glüht weiß, schm. mit $NaHSO_4$, löst, fällt in Ggw. von H_2O_2 das Zr mit NaOH, löst in HCl oder HNO_3, fällt mit NH_3, kocht dieses fast vollständig fort, filtriert und glüht. WEISS (mit LEHMANN) (190). Man schm. im Windofen 100 T. Rohstoff mit 120 T. Na_2SO_4, 35 T. Kohlepulver und 33 % NaCl (als Flußmittel), pulvert die graue M., die FeS (aus dem durch Red. entstandenen FeO), Na_2TiO_3, Na_2SiO_3 und $Al(ONa)_3$ enthält, kocht mehrere Stdn. mit W., zieht mit HCl oder H_2SO_4 aus, glüht und kocht, wenn der Rückstand noch gelb ist, wieder mit verd. Säure. WEISS (mit LEHMANN) (186). — 7. Man schm. [für die Analyse] das geglühte Oxyd-Gemisch mit der 6fachen Menge Na_2CO_3 2 Stdn., kocht mit Na_2CO_3-haltigem W. Cr und Al heraus und wäscht den Rückstand mit HCl (1 : 1), bis er völlig weiß ist. Fe und Ti, aber auch geringe Mengen Zr werden gel. P. WENGER u. J. WÄHRMANN (*Ann. chim. anal.* [2] **1**, (1919) 337). Zirkonerde des Handels [s. oben] wird mit der vierfachen Menge $BaCO_3$ bei etwa 1400° aufgeschlossen, wonach in HCl gel. wird. Weitere Verarbeitung wie unter β) auf S. 13. BAYER. — 8. Man schm. mit 4 T. eines Gemischs gleicher Teile Borax und Na_2CO_3 (nach 1 Stde. 60 bis 70 % aufgeschlossen), laugt mit verd. HCl, versetzt mit etwas

NH_3, filtriert, wäscht, löst in HCl, gießt die etwas ZrO_2 enthaltende trübe Lsg. wiederholt auf das Filter zurück, versetzt mit der ber. Menge H_2SO_4, koaguliert das basische Sulfat, das sämtliches Zr und fast alles Ti enthält, durch Erhitzen, filtriert, wäscht, trocknet bei 110° und glüht einige Stdn. bei heller Rotglut im bedeckten Tiegel. Ti kann in größerer Menge durch Waschen nicht vollkommen entfernt werden. Na_2CO_3 oder Borax allein greifen nicht merklich an. F. G. JACKSON u. L. I. SHAW (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 2712). [Das Aufschließen mit der dreifachen Menge eines Gemischs von 5 T. Na_2CO_3 und 2 T. Borax wurde nach dem Vorschlag von L. WEISS von O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 199) benutzt und von H. PAPE (*Die quant. Analyse von Zr-Mineralien, Dissert., Berlin* **1917**, 57) bewährt gef.]

9. Neutral. man die verd. Lsg. von natürlichem ZrO_2 in H_2SO_4 teilweise mit NH_3, so fällt das meiste Zr als basisches Sulfat von wechselnder Zus. E. H. RODD (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 396). — 10. Rohe Zirkonerde wird mit HFl aufgeschlossen. Man füllt in ein aufrechtes innen verbleites Eisenrohr mit Boden die Erde im Gemenge mit $CaFl_2$, darüber mit konz. H_2SO_4, verschließt fest und erhitzt mehrere Stdn. mäßig, am besten vom Boden aus. Man zieht mit wenig k. W. einen Teil der Verunreinigungen aus, kocht mit viel W., bis fast sämtliches Zr gel. ist, fällt den Rest Fe, Al und Ti mit K_2CO_3 in der Hitze, filtriert, dampft stark ein, läßt K_2ZrFl_6 krist., nutscht ab und deckt mit konz. HCl. WEISS (mit LEHMANN) (188, 187). Man erhitzt unreines ZrO_2 mit $KHFl_2$, WEISS; mit einem Alkalifluorid derart, daß sich nur die Verunreinigungen zers. CH. J. KINZIC für TITANIUM ALLOY MFG. Co. (*Am. P.* 1588476, 5. 5. 1925). — 11. HCl (konz.) löst beim Kochen aus roher Zirkonerde des Handels (88 % ZrO_2) fast die Hälfte der Verunreinigungen [s. a. Verf. 3.], darunter 1/2 bis 2/3 der Kieselsäure. WEISS (185). Entfernen von Fe durch wiederholtes Umkrist. des Oxychlorids aus HCl. G. VON HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929). — 12. Man leitet Cl über das erhitzte Mineral, löst das sublimierende $ZrCl_4$ in W. und fällt durch H_2SO_4 basisches Sulfat. E. J. PUGH für PENNSYLVANIA SALT MFG. Co. (*Am. P.* 1376161, 30. 1. 1919). — 13. Man erhitzt die gemahlenen und geschlämmten Rohstoffe ohne Zusatz von Red.-Mitteln mit Zirkoniumhalogeniden oder Stoffen, die solche bilden, auf Tempp., bei denen die Halogenide merkbare Dampfdrucke haben. Fe_2O_3,TiO_2 und SnO_2 werden hauptsächlich mit $ZrCl_4$, SiO_2 und B_2O_3 werden mit $ZrFl_4$ entfernt. O. RUFF (*D. R.-P.* 371604, 23. 4. 1922). — 14. Reinigen von Fe_2O_3 (0.71 %) durch mehrstündiges langsames Überleiten von $COCl_2$ bei 300°. E. W. WASHBURN u. E. LIBMAN (*J. Am. Ceram. Soc.* **3**, (1920) 634). Man formt mit 4 % fein gepulvertem Petroleumkoks Kugeln und leitet in einem von außen auf 900° erhitzten Rohr senkrecht feuchtes Cl durch. A. J. PHILLIPS (*J. Am. Ceram. Soc.* **1**, (1918) 791; *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, (1919) A., 252). — 15. Oxydisches Erz erhitzt man mit C und läßt HCl-Gas einwirken. L. BURGESS (*Am. P.* 1418528, 16. 8. 1921). — 16. Man wandelt die unreinen Stoffe im el. Ofen in Carbide oder Nitride um, mahlt, vertreibt bei 450° bis 650° durch Chlor Ti und Si und hydrolysiert zu ZrO_2. H. S. COOPER u. LE RUE P. BENSING für KEMET LABORATORIES Co. INC. (*Am. P.* 1582126, 1. 3. 1920).

β) *Reinigung von Hafnium im besondern.* — S. a. unter Hf. — 1. Man raucht brasilianischen Zirkit (fein gepulvert, 0.14 mm, 80 und 90 % ZrO_2) mit konz. H_2SO_4 ab, entfernt Fe und Ti durch Krist. von $ZrOCl_2$,$8H_2O$ aus konz. HCl (oder Fe nach dem Weinsäure-Verf. [Verf. 2. auf S. 14 u. 681]) und die letzten

Spuren von Fe sowie Hf durch Krist. von $(NH_4)_2Zr_2(OH)_4(SO_4)_3,7H_2O$ aus den Lsgg. von 10 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 ccm W. und 14 g $(NH_4)_2SO_4$ (3 Mol.) in 25 ccm W. G. T. MORGAN u. A. R. BOWEN (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 1255). — 2. Man trennt von Hf durch Krist. von K_2ZrFl_6, von Fe, seltenen Erdmetallen, Ti, Nb, Ta usw. durch Krist. des $ZrOCl_2$ aus HCl, wobei die Chloride der Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben, allerdings auch der Gehalt an Hf wieder steigt. Man fällt die Lsg. von käuflichem $Zr(NO_3)_4$ mit $KHFl_2$, krist. (in Pt-Gefäßen) das K_2ZrFl_6 20mal aus $KHFl_2$-haltigem W. unter jedesmaligem Abzentrifugieren der Mutterlauge (auf Pt-Trichtern) um, fällt die Lsg. mit NH_3, löst das basische Fluorid im mäßig konz. H_2SO_4 (Pt-Topf), vertreibt HFl durch Erhitzen, löst, verd. mit viel k. W. (gegebenenfalls noch äußere Kühlung), gibt NH_3 langsam unter ständigem Rühren zu, wäscht das Hydroxyd dreimal, rührt mit k. W. zu einem dünnen Brei an, gibt unter Rühren langsam verd. HCl zu, läßt bis zum völligen Lösen bei Zimmertemp. stehen, fällt mit NH_3, wäscht, löst wie vorher in HCl, filtriert durch gehärtetes Papier, dampft zur Krist., vervollständigt diese durch Kühlen mit Eis, saugt ab, wäscht mit wenig eiskalter 20%ig. HCl, krist. aus dieser 10mal um (geringe Verluste), löst in W., fällt mit NH_3, wäscht, löst in verd. HNO_3, fällt wieder mit NH_3 und verglüht. Das K_2ZrFl_6 kann auch aus verd. HFl (21mal) krist. werden. O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 297). So bleiben nach G. v. HEVESY u. V. THAL JANTZEN noch 0.5 ± 0.1% HfO_2 als Verunreinigung; höchstens 0.05%, wenn K_2ZrFl_6 mit weniger als 1% Hf 21mal aus verd. HFl umkrist., in $ZrOCl_2$ übergeführt und dieses 8mal aus 20%ig. HCl krist. wird. HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (300). Für das erste Präparat ergeben sich etwa 0.66% HfO_2 aus der Korrektur des Atomgew. des Zr. HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (308). — 3. Löst man gereinigtes $ZrOCl_2,8H_2O$ [s. dieses] in W., fällt mit NH_3, wäscht sorgfältig, löst in reinster HNO_3, fällt mit reinstem NH_3 und glüht, so enthält das ZrO_2 noch Hf. Denn das Aeq.-Gew. sinkt bei unvollständiger Fällung der daraus dargestellten $Zr(NO_3)_4$-Lsg. mit Na_2HAsO_4 von 98.68 bei der ersten auf 90.56 bei der 13. MOSER u. LESSNIG (327). — 4. Man krist. die stark konz. HCl-Lsg. der Phosphate fraktioniert, wobei Zr im löslichern Anteil bleibt. G. v. HEVESY u. K. KIMURA (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 775).

b[4]) *Künstliches kristallisiertes Zirkoniumoxyd.* — Gleich hier hinter lies im 2. Absatz auf S. 15. — Kristsch. (Röntgenaufnahme) wird das beim Entwässern von ZrO_2, aq. entstehende, wenn es bei stärkerm Erhitzen verglimmt [vgl. S. 17 u. 699]. J. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 217).

Zu S. 15, hinter Verf. 3. im 2. Absatz. — Aus der mit 80% PbO versetzten $(NH_4)NaHPO_4$-Perle mkr. säulenförmige Kristalle mit pyramidaler Endigung (vielleicht monoklin), auch Zwillinge; aus der 260% PbO enthaltenden $(K,Na)_2B_4O_7$-Perle farblose reguläre Würfel. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 102).

Zu S. 15, Verf. 4 im 2. Absatz. — Zu LÉVY u. BOURGEOIS füge noch zu: *Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 137). So konnten nur hexagonale Kristalle, die zweifelsohne zum größten Teil aus Natriumzirkonat bestanden, erhalten werden. WEIBULL (I, 24). — [S. a. unter C, a).] — *Mariupolit* zers. man mit H_2SO_4 und HFl schnell unter Vermeidung eines großen Übsch., schm. den zurückgebliebenen Zirkon mit stark übsch. Na_2CO_3 vor dem Gebläse und laugt Na_2SiO_4 mit W. aus. Das hexagonale (optisch einachsige und negative) ZrO_2 entsteht nicht erst durch Hydrolyse von Na_4ZrO_4. J. MOROZEWICZ (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 207).

Zu S. 15, nach Verf. 5. im 2. Absatz. — 6. Das aus $ZrCl_4$ ($ZrOCl_2$) durch Ammoniumphosphat gebildete Phosphat gibt bei äußerst starkem Glühen

im Tiegel mit K_2SO_4 ein Pulver aus mkr. Kristallen. Lang gestreckte gestreifte Lamellen mit schwacher Auslöschung. D.[15] 5.76. H. GRANDEAU (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1135 [I]; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 230 [II]). — 7. Man schm. bei lebhafter Rotglut amorphes Zirkoniumwolframat (aus Zr-Salz-Lsg. durch Na_2WO_4) mit großem Übsch. von Na_2WO_4 oder NaCl und zieht mit W. aus. Enthält etwas Wolframat. L. A. HALLOPEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 134). — 8. Aus der Schlacke von el. erschm. Siliciumeisen. T. R. HAGLUND (*Engl. P.* 232549, 3. 12. 1924).

Zu S. 15, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. [Verf. 6. wird nun 9.] — Durch HCl gegen 600° unter 3 Atm. große rhombische Tafeln, die lebhaft auf das polarisierte Licht wirken und entweder nach h′ wie Gips oder radförmig wie Harmotom verzwillingt sind. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, (1890) 428). [Zers. von $ZrCl_4$ wird Verf. 10.]

Zu S. 15, Ende des 2. Absatzes. — 11. Aus geschm. $MgCl_2$ tetragonale Kristalle, D. 5.74. K. A. HOFMANN u. K. HÖSCHELE (*Ber.* **47**, (1914) 240).

C. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Mechanische Eigenschaften.* — [Für die Mineralien auch andere]. — So lies auf S. 15, Z. 1 im vorletzten Absatz.

[Zu S. 15, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Ähnliche Prismen aus der Na_2CO_3-Schmelze des natürlichen oder künstlichen durch Waschen mit h. W. (die von bis 10% Pt des Tiegels gelb gefärbt sein können); meist zu 6 nach den quaternären Achsen eines Würfels zu rektangulären Aggregaten gehäuft, wenn man 0.01 g Zirkon mit dem 10 fachen Gw. Na_2CO_3 5 Min. auf Weißglut erhitzt. Dagegen erhält man bei lebhafter Rotglut aus jeder Menge ZrO_2 mit der doppelten an Na_2CO_3 in einigen Minuten hexagonale Blätter, D. 4.9, die aus hexagonalen Baumbildungen bestehen. M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. miner.* **5**, (1882) 136).

Zu S. 15, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Krist. kubisch im Flußspattypus mit der Kantenlänge $d = 5.08 \times 10^{-8}$ cm. A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 286). So auch das beim Verglimmen [s. weiter unten] entstandene ($d = 5.1 \times 10^{-8}$ cm). Dadurch fügt es sich gut in die Reihe der Oxyde CeO_2, ThO_2, UO_2 ein. J. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 221). Die von VAN ARKEL und BÖHM untersuchten Kristalle sind tatsächlich tetragonal und können als ganz schwach deformierter Fluorittypus betrachtet werden. Diese pseudoreguläre Abart entsteht als metastabile B. beim Erhitzen gewisser Arten ZrO_2, aq. auf nicht zu hohe Temp. (600° bis 800°). Bei niedern und mittleren Tempp. ist nur die monokline Art des Baddeleyits beständig, zu der auch das gewöhnliche geglühte ZrO_2 meist und Zirkonfavas gehören. Bei weit über 1000° entstehen anscheinend reguläre Kristalle, sehr wahrscheinlich vom Fluorittypus, die sich aber selbst bei schnellem Abkühlen in ein Haufwerk monokliner Formen umwandeln. Vielleicht haben diese Umwandlungen Einfluß auf die Haltbarkeit von ZrO_2-Geräten bei häufigem Wechsel der Tempp. V. M. GOLDSCHMID (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 1, 11, 19 Fußnote). Das Gitter ist (wie das des SiO_2) ein einfaches mit Prismenzentrum für Zr und tetragonaler Lagerung der O-At. Die 3 At. liegen auf einer Geraden (Molekularachse). L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 65).

Zu S. 15, Ende des vorletzten Absatzes. — Geschm. ist auf dem Bruch kristsch. E. PODSZUS (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 17 [II]).

Zu S. 15, Z. 1 im letzten Absatz. — *Baddeleyit* in monoklinen Tafeln aus der Eisengrube Jacupiranga (Süd-São Paulo), E. HUSSAK (*Miner. Mitt.* [2] **14**, 395; *C.-B.* **1895**, I, 614 [II]) wurde zuerst als *Brazilit* (TaNb-Mineral) beschrieben. E. HUSSAK (*N. Jahrb. Miner.* **1892**, II, 141; *C.-B.* **1893**, II, 836 [I]).

Zu S. 15, Z. 2 v. u. — Kristallographisches über ein Kristallbruchstück aus Rakwana (Ceylon): L. FLETCHER (*Miner. Mag.* **10**, (1893) 148; *N. Jahrb. Miner.* **1895**, I, 16; *C.-B.* **1893**, II, 237; **1895**, I, 613); über gelben bis schwarzen aus Brasilien: HUSSAK; über hellgrünlichbraune Tafeln in den Auswürflingen des Vesuvs: F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* [II[a]] **15**, (1912) Nr. 12; *Z. Kryst.* **55**, (1915/20) 293).

Zu S. 16, Z. 2 u. 3 v. o. — D. 5.71 bis 5.45. Das Vol. ist 0.45 bis 0.43 der Summe der Vol. der Bestandteile. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 175). — Dunkelbrauner (Strich fast weiß) diamantglänzender, D. 5.29, Härte 7, aus Ceylon lumineszierт vor dem Lötrohr. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1920**, 267).

Zu S. 16, Ende des 1. Absatzes. — Analysen von Baddeleyit und andern Mineralien s. S. 696. — Wohl eine andere Abart ist das Mineral mit *glaskopfartiger [kristsch.] Struktur*. Auf zers. Syenitboden der Serra de Caldas (Minas Geraes) Krusten, D. 5.538, die parallel zur Faserung stark, rechtwinkelig dazu nicht pleochroitisch sind, sich zwischen gekreuzten Nicols wie isotropes Mineral verhalten, aber im konvergent polarisiertem Licht ein fast festes einachsiges Interferenzkreuz und sehr starke Doppelbrechung zeigen. J. REITINGER (*Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1902**); E. HUSSAK u. J. REITINGER (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 550). Solche glaskopfartige Stücke (von Poços de Caldas bei São Paulo) sind schwarz (durch Ti), nierenartig; andere haben olivengrüne, z. T. bräunliche Oberfläche; sehr hart, spröde. Zwischen den einzelnen schwärzlichen Fasern ist ein bräunlichgelbes eisenreiches Pulver eingelagert, das leicht mech. entfernt werden kann. Das Mineral gehört zu den *Zirkonfavas* [fava = Bohne, Erbse], von denen noch zwei Abarten vorkommen: dunkelbraune, rotbraune bis hell mattgraue Bruchsteine von anstehendem Gebirge, die oft von $ZrSiO_4$-Kristallen durchsetzt sind, sowie unansehnliche, mehr oder weniger rund geschliffene Geröllsteine [mit viel SiO_2]. E. WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2270; *Ber.* **43**, (1910) 291). Die Glasköpfe sind den Favas, die vielleicht aus ihnen entstanden sind, nach Härte, Farbe und strahlig kristsch. Gefüge sehr ähnlich, im Gegensatz zu ihnen aber immer auf derbes ZrO_2 in 1 bis 2 cm dicker, sehr zäher Schicht aufgewachsen. Wahrscheinlich quadratisch. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 184, 193, 181). Die Favas sind durch Zers. von Zirkonen entstanden und bilden entweder dunkelgraue, etwas erdige Stücke, D. 4.97 bis 5.1, Härte etwas unter 7, oder braun- bis grünlichschwarze mikrokristsch., D. 5.408, etwas härter als Quarz; beide fast reines ZrO_2. E. HUSSAK (*Miner. Mitt.* [2] **18**, (1899) 334 [III]). Ein dunkelgraues Stück, D. 5.245, ist [s. die Analysen, S. 697] ziemlich reines, ein braunes, D. 4.85, sehr unreines [wohl mit $ZrSiO_4$ gemengtes] ZrO_2. HUSSAK u. REITINGER. — [Die an SiO_2 reichern Abarten sind wohl zum Zirkelit oder Zirkit (s. unter $ZrSiO_4$) zu rechnen.] — Derbes brasilianisches ZrO_2 (mit etwa 88% ZrO_2, $4Fe_2O_3$, $7SiO_2$) bildet hell- bis dunkelbraune Stücke, D. 4.4 bis 5.3, Härte bis etwa 7. Gepulvertes Handelsprod. hat braunen Strich, D. 4.9. WEISS (183). Die brasilianische Zirkonerde ist radioaktiv, A. GOCKEL (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1121); nicht. WEISS (189).

Auf S. 16 ist in den 2. Absatz an entsprechenden Stellen einzuschalten: — *Spez. Gew.* — [S. a. unter b[4]).] $D.^{20}$ 5.73 (aus $Zr(SO_4)_2$, Mittel aus 3 Bestt. ZrO_2 aus basischem Sulfat oder Oxychlorid gibt niedrigere, Hf-haltiges höhere Werte. HEVESY u. BERGLUND (2373, 2374). $D.^{10}$ 5.628. WEIBULL (I, 24). D. des aus $ZrCl_4$ erhaltenen 5.49. F. P. VENABLE u. J. M. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1606). $D.^{18.5}$ des aus $Zr(OH)_4$ bei 900° bis 1000° erhaltenen (mit 0.27% Fe_2O_3, 0.95 SiO_2) 5.70, Raumgew. (Gew. von 1 ccm) 1.52; von 10 Stdn. bei 1400° geglühtem 5.74 bzw. 2.71. G. LAUSCHKE (*Über die Verarbeit. von ZrO_2 zu hochfeuerfest. dichten Ggst.*, *Dissert.*, *Danzig* (Weida i. Th.) **1916**, 9); O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 200[I]; **97**, (1916) 75 [II]; *Forschungsarb. Ver. d. Ing. Heft* **147**, (1914)). $D.^{18.5}$ 5.4824; $D.^{15}$ des geschm. [s. weiter unten] 5.75. Die D. von unreinem (4.96) ändert sich beim Schm. nicht. WEISS (216). D. und Raumgew. hängen besonders ab vom Ausgangsstoff sowie der Stärke und Dauer des Glühens, weniger vom Erhitzen mit mineralisierenden Zusätzen, praktisch nicht von der Dauer des Mahlens (in Achatmühlen). Die größte D. (6.02) und das größte Raumgew. (2.4) erhält man durch Glühen von $ZrOCl_2,8H_2O$ bei 1400° (bei 1200° 5.91 bzw. 2.1). Bei 1200° liefert das Oxalat ein

ZrO_2 von D. 5.60, das Nitrat von 5.36, nach abermaligem Glühen mit NH_4Cl im geschlossenen Tiegel ersteres 5.90, letzteres 5.48. Mit der Temp. nimmt die D. der Nitratoxyde zunächst bis 575° sehr schnell, dann wesentlich langsamer in gleichmäßigem Anstieg zu (Höchstwert 6.03 über 1500°). J. Moczala (*Dissert., Breslau* [Techn. Hochsch.] **1923**); O. Ruff u. J. Moczala (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 209). — Die *Härte* von geschm. liegt zwischen der von Quarz und Korund. Podszus (II). ZrO_2 ritzt Glas. Weibull.

Plastizität zeigt gepulvertes, bis etwa 1 μ [0.5 μ, Ruff u. Moczala] Teilchengröße, praktisch nicht; in techn. genügendem Maße nach Anätzen mit Säuren oder Basen, wodurch es gegen org. Kolloide den Charakter eines Sols erhält. E. Podszus (*Koll. Z.* **20**, (1917) 65 [I]). Durch Vorbehandlung (Aktivieren) mit schm. Alkalien (mit 1 bis 20% Na_2CO_3 4 Stdn. bei 1250°, Laugen mit W. im Autoklaven bei 140° und 4 Atm. und Feinmahlen) oder durch Behandlung eines Oxyds von erheblicher Oberflächenentw. und Dispersität mit verd. Säuren (oder hydrolytisch weit gespaltenen Zr-Salzen) werden an der Oberfläche aktive Atomgruppen gebildet, worauf weitere Behandlung mit Säure plastisch macht. Auf beiden Stufen wird Säure aufgenommen. Der letzte Grund für die Plastizität ist wohl die B. einer W.-Hülle um die Teilchen, beim Schm. mit NaOH als Folge der Hydrolyse von Natriumzirkonat oder Anlagerung von H_2O-Mol. an die OH-Gruppen des Spaltungsprod., beim Behandeln mit Säure als Folge positiver el. Aufladung (Ionisation). Rohe Zirkonerde kann ebenso plastisch gemacht und zu Hohlkörpern gegossen werden. Ruff u. Moczala (196, 207, 218). Gute Verformbarkeit wird erreicht, wenn das feine Pulver mit etwas $Zr(NO_3)_4$-Lsg. verrieben wird, noch bessere nach Dialyse (etwa 2% Kolloid). Podszus (I, 70). Die beste Plastizität ist an eine bestimmte Säurekonz. gebunden. Ruff u. Moczala (202). Ihr Grad ist abhängig von der Temp. bei der Erzeugung und dem Verhältnis ZrO_2 : Solbildner. Er nimmt bei den Säuren ab nach HNO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, bei den Salzen nach $ZrCl_4$, $ZrFl_4$, $Zr(SO_4)_2$. Ruff u. Moczala (213). Die Plastizität geht bei Zimmertemp. in einigen Tagen, bei 100° in einigen Stunden verloren. Die gealterte M. kann durch Mahlen (Schaffen einer reaktionsfähigen Oberfläche) und Behandeln mit Säure (Aktivieren) wieder brauchbar gemacht werden. Ruff u. Moczala (204). S. auch Graf Botho Schwerin (*D. R.-P.* 274039, 15. 1. 1910; *C.-B.* **1914**, I, 2128); E. Podszus (*D. R.-P.* 326841, 13. 7. 1913; *C.-B.* **1921**, II, 67); W. Pauli (*Koll. Z.* **31**, (1922) 173); O. Ruff (*Met. Erz* [2] **12**, (1924) 272). Nicht plastisch gemachtes ZrO_2 kann nach dem Verreiben mit wenig W. gepreßt werden. Ruff u. Lauschke (I, 205; II, 85). Die Formgebung wird durch Zumischen von 1% Stärke verbessert. Ruff u. Lauschke (I, 208). — Die *Oberflächenentwicklung* (gemessen durch die Adsorption von HNO_3 aus $Zr(NO_3)_4$-Lsg.) nimmt im allgemeinen mit wachsender D. ab, mit der Mahldauer zu, bei den dichtern Prodd. etwa proportional, bei denen mit D. $>$ 5 weniger. Ein ZrO_2 mit verhältnismäßig großem Adsorptionsvermögen bei großer D. liefert das Oxalat bei 1200°, wenn es 10 Stdn. gemahlen, mit 3% NH_4Cl über 1200° geglüht und wieder 10 Stdn. gemahlen wird. Ruff u. Moczala (212). — Die *Festigkeit* von geschm. [über die von gesintertem s. unter b)] ist ein Vielfaches der von geschm. SiO_2. Sehr widerstandsfähig [auch Weiss (215)] gegen plötzliche Schwankungen der Temp. Podszus (II).

b) *Thermisches.* — Geschm. läßt die Wärme fast nicht durch. Kubischer *Ausdehnungskoeffizient* 2.51×10^{-6}, daraus linearer 8.4×10^{-6}, Weiss (215, 218), von geschm., gemahlenem und bei 1750° gesintertem parallel der Längsachsen der Kristalle 8.1, senkrecht dazu 7.3×10^{-6} bei 25° bis 800°; für verunreinigtes (hauptsächlich 3.5% SiO_2) 6.6. [Kurven im Original]. G. E. Merritt (*Trans. Am. Electrochem. Soc., Advance Copies* **1926**,

285, 291). Konstante für ZrO_2 zur Berechnung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Gläser $3\alpha = 2.1 \times 10^{-7}$ mm für 1°. M. Mayer u. B. Havas (*Sprechsaal* **44**, (1911) 217). — Die *spez. Wärme* steigt mit der Temp.: für 99%ig. bei 600° 0.137, 1000° 0.157, 1200° 0.167, 1400° 0.175. L. Bradshaw u. W. Emery (*Sprechs.* **54**, (1912) 520; *Trans. Engl. Ceram. Soc.* **19**, (1919/20) II 84). Sie ist zwischen 3° und 80° für das aus ZrO_2, 17.35 H_2O durch Glühen erhaltene ZrO_2 0.1312, für das beim Erhitzen auf 300° in der Leere entstandene (mit noch 0.0005 Mol. H_2O) 0.1425. G. F. Hüttig u. H. Wehling (*Koll. Beih.* **23**, (1926) 366). Mol.-Wärme 14.2. C. H. Prescott jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2549). — Beim *Brennen* (im el. Kohlerohr-Widerstandsofen bei etwa 30 mm Hg-Druck) von Tiegeln, die aus mit W. verriebenem ZrO_2 hergestellt sind, gibt bei 900° bis 1000° vorgeglühtes ZrO_2 die geringste Porigkeit, bei 1400° vorgeglühtes die kleinste Schwindung. Der über 2000° gebrannte Scherben ritzt Glas. Die Festigkeit ist bis 2400° meist sehr gut. Ruff u. Lauschke (I, 207). Die sehr harten Tiegel sind bis 2000° beständig bei langsamem Erwärmen und Abkühlen. L. Jordan, A. A. Peterson u. L. H. Phelps (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1926**, *Advance Copy*). Von Hf freies ist besonders widerstandsfähig gegen hohe Tempp. H. Gerdien für Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 434596, 18. 5. 1923). Die Tiegel werden bei 2200° etwas, bei 2400° stärker kristsch. (namentlich in Ggw. von BeO), solche aus rohem ZrO_2 (4.6% Fe_2O_3, 11.5 SiO_2) schon etwas unter 2000°. Sintern und Schwinden beginnt bei 1300°, ist einigermaßen vollständig bei 1500°; vergrößert durch BeO und Al_2O_3, namentlich 6%. Verluste an Gew. bis 2000° durch B. niederer Oxyde und von ZrC sowie durch Verdampfen; besonders stark bei Ggw. von BeO und Al_2O_3, die große Mengen ZrO_2 mit fortnehmen. Die Porigkeit nimmt mit wachsender Brenntemp. ab; wird durch Al_2O_3 (1%) bis 2000° herabgesetzt, durch ThO_2 (1%) bei 2200°, durch Y_2O_3 (1 bis 6%) bei 2400°. Sehr porig sind Tiegel aus rohem ZrO_2, namentlich bei 1500° bis 2000°. Ruff u. Lauschke (II, 91). Gegossene Tiegel aus plastisch gemachtem ZrO_2 [S. 691] nehmen bei 2000° an der glatten Innenseite eine grauweiß schimmernde Glasur an; zeigen bei derselben Temp. geringe Porigkeit und verhältnismäßig kleine Schwindung, wenn ZrO_2 aus $ZrOCl_2$ bei 1400° erhalten ist. Zusätze von Al_2O_3, ThO_2, Y_2O_3 sind unnötig. Beständig gegen plötzliche Schwankungen der Temp. im Gegensatz zu den aus nicht plastisch gemachtem ZrO_2 durch Pressen hergestellten Tiegeln. Ruff u. Moczala (215). Schwindung von 90 und 84%ig. ZrO_2: R. Rieke (*Sprechs.* **41**, (1908) 214).

Zum *Schmelzen* von reinem ZrO_2 werden dünne Stifte, die unter 8000 kg/qcm Druck gepreßt sind, starker Blaswrkg. des el. Lichtbogens ausgesetzt. Emailleartige matt fettglänzende M. El. Widerstandserhitzung (Kohlestab) frittet nur. Rohes ZrO_2 läßt sich durch die C_2H_2-Knallgasflamme anschm., besser durch ein Blaugas O-Gebläse, das bei 6 bis 10 Atm. Gasdruck vollständig schm., während reines ZrO_2 wenig angeschm. wird. Weiss (214, 212). Man schm. mit dem el. Lichtbogen, indem man ihn in dem ZrO_2-Pulver zündet und dann die Kohlen auseinander zieht, worauf das geschm. ZrO_2 Elektrode wird, wenn wärmeisolierend eingebettet wird. E. Podszus (*D.R.-P.* 290498, 3. 12. 1912). Als anfänglicher Leiter wird Alkalihydroxydlsg. benutzt. W. Boehm (*Am. P.* 1099113, erteilt 1914). Das geschm. ist undurchsichtig, rein weiß, gelblich bei geringer Red. oder Ggw. von Fe, schwarz infolge starker Red. (niedere Oxyde nicht sicher festzustellen) bei langem Durchgange des el. Stromes; D. 5.89. [Bruch, Härte, Festigkeit s. unter a).] E. Podszus (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 17 [II]). Das im Kohlerohrwiderstandsofen unter vermindertem Druck geschm. ist dunkel, äußerlich meist metallisch glänzend. Ruff u. Lauschke (II, 80). Schm. (mit 60 Atm./qcm gepreßter Stift) im Kathodenstrahlofen bei 2430° (schwarze Temp.). Die durchsichtige Schmelze er-

starrt zur porzellanartigen Masse. E. Tiede u. E. Birnbräuer (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 159, 166). — Die Erhitzungskurve verläuft völlig gleichmäßig. H. Kalsing bei G. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 74).

Schmelzpunkt von 98.7 %ig. im Kohlerohr-Widerstandsofen [B. von ZrC?] unter 25 mm Hg-Druck 2563 ± 10° (Wannerpyrometer); auch in H unter vermindertem Druck, erheblich niedriger in H bei Atm.-Druck, Ruff u. Lauschke (II, 79); 2500° (3 mm Druck in N) bzw. 2585° (2615°), O. Ruff mit O. Goecke (*Z. angew. Chem.* **24**, (1911) 1464; bzw. *Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 373); 2500°, Kalsing bei Tammann (77), Mott (381); 2687°, F. Hennig (*Naturw.* **13**, (1925) H. 30); etwa 2700°, E. W. Washburn u. E. Liebman (*J. Am. Ceram. Soc.* **3**, (1920) 634); 2950° bis 3000°, Podszus (II); 2740° abs. F. Born (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 310). — Beziehung des Schmp. zu dem anderer Oxyde (nach den Ordnungszahlen der Elemente): E. Friederich u. L. Sittig (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 264). — Verunreinigungen erniedrigen den Schmp. stark, Podszus (II), z. B. 1.25 % Fe_2O_3 + SiO_2 von 3000° auf 2560°, E. H. Rodd (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) R., 213); namentlich bei schnellem Anheizen, weil sie bei langsamem Zeit zur Verflüchtigung haben. Durch 1 (6) % SiO_2 sinkt der Schmp. auf 2540° (2519°), durch 3 (6) % BeO um 80° (110°), durch 3 (6) % MgO auf 2530° (2450°), weniger durch Al_2O_3. ThO_2 und Y_2O_3 erhöhen den Schmp. sehr wenig. Ruff u. Lauschke (II, 81). Feuerfestigkeit von natürlichem und reinem ZrO_2: H. C. Meyer (*Metall. Chem. Engng.* **13**, (1915) 263; *Chem. N.* **112**, (1915) 38). — *Siedepunkt* 3500° bis 4000° abs., Born; 4300°, J. C. Olsen bei Marden u. Rich (I, 20); höher als der des C. bei 4300°, geschätzt nach Lichtbogenbeobachtungen. W. R. Mott (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 279). *Verdampft* bei 3 mm von 1900° ab, Ruff u. Goecke, im Kathodenstrahlofen kurz vor dem Schm. unter Dissoziation in die Elemente, Tiede u. Birnbräuer; bei 2000° [25 mm?] sehr wenig, bis 2400° mehr. Ruff u. Lauschke (I, 208; II, 91). Verdampfungswärme 92 bis 117 WE. O-Konz. bei 2000° abs. und 1 Atm. etwa 0.1 %, bei 10^{-3} Atm. etwa 3 %, bei 3000° abs. und 1 Atm. etwa 10 %, 10^{-3} Atm. $>$ 50 %, unter der Voraussetzung, daß alle Bestandteile gasförmig sind. Dampfdruck bei 2000° etwa 6, bei 3000° etwa 16×10^{-4} mm. Born.

c) *Strahlung und Ähnliches.* — Strahlende Energie wird stark reflektiert mit 2 Maxima bei 4.4 und 8.8 μ, von denen ersteres wohl auf innerer, letzteres auf selektiver Reflexion an der Oberfläche beruht. W. W. Coblentz (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1908) 164, 171; *J. Franklin Inst.* **174**, (1912) 549). Die gesamte Wärmestrahlung ist in oxdd. Flamme etwa dieselbe wie in redd., kleiner als die der schwarzen Körper und des el. Ofens, bei 1300° etwa 10 mal, bei 1700° etwa 35 mal so groß wie bei 500°, bei 1600° etwa $2^1/_2$ mal so groß wie die des ThO_2 in oxydierender Flamme, bei 1200° gegen CeO_2 in reduzierender Flamme = 145 : 404. Ch. Féry (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 482). Auch die Lichtstrahlung unterscheidet sich in der Oxd.-Flamme nicht von der in der Red.-Flamme, während sie bei La_2O_3, ThO_2 und CeO_2 in ersterer größer ist. Féry (514). Entgegen dem Wien'schen Gesetz wächst zunächst der Logarithmus der Strahlung schneller als die umgekehrte abs. Temp.; erst zwischen 1100° und 1500° nähert sich die Kurve einer Geraden. Féry (517). Lichtausbeute s. bei La_2O_3. Strahlungsvermögen bei 1100° bis 1200° für Licht von λ = 0.515 das 4.04 fache desjenigen des Platins. Ch. E. St. John (*Wied. Ann.* **56**, (1895) 433). — Luminesziert bei gewöhnlicher Temp. in dünner Schicht (durch Sublimieren im Kohlenlichtbogen) nicht, aber in einer in Luft brennenden H-Flamme an der Grenze zwischen Red.- und Oxd.-Zone (an-

scheinend Chemilumineszenz) und bei Einw. von Kathodenstrahlen. Bei steigender Temp. ändert sich die Farbe des Lumineszenzlichts. E. L. NICHOLS u. D. T. WILBER (*Phys. Rev.* **17**, (1921) 269, 707). Die durch Elektronenstöße hervorgerufene Lumineszenz verschwindet bei 730°. J. EWLES (*Phil. Mag.* [6] **45**, 957; *C.-B.* **1923**, III, 342). — Ultraviolettes Licht bringt (Unterschied von seltenen Erdoxyden) zum Phosphoreszieren. CH. BASKERVILLE (*Chem. N.* **88**, (1903) 263). — Quarz wird durch geringe Mengen ZrO_2 durchlässiger für ultraviolette Strahlen. ZIRKONGLASGES. M. B. H. (*D. R.-P.* 254864, 22. 11. 1911). — Sehr schwach radioaktiv, GOCKEL; reines (Merck) nicht. C. DOELTER u. H. SIRK (*Monatsh.* **31**, (1910) 319).

d) *Magnetisches und Elektrisches.* — Molekularmagnetismus von höchstens 0.05 % HfO_2 enthaltendem $K = -0.0138 \times 10^{-6}$ (bezogen auf 1 Mol./l und die Magnetisierungszahl auf die Masseneinheit χ (= —0.112) nach $K = \chi$ M/1000). ST. MEYER bei HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (301). — El. Widerstand (bei 1200°) 1.2×10^3 Ohm/ccm. CHEM. RUBBER CO. 1915; bei MARDEN u. RICH (I, 20). Isoliert bei 2000° noch. Trotzdem bleibt ein Lichtbogen auf der fl. Schmelze bestehen. E. PODSZUS (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 17). 90%iges wird durch mehrmaliges Glühen bei SK. 41 bis 42 leitend. R. RIEKE (*Sprechs.* **41**, (1908) 214). — Der Lichtbogen unterscheidet sich wesentlich von dem des Zr [S. 661]. Er ist (wie bei vielen feuerbeständigen Oxyden) viel kürzer, hat einen blauen Kern und eine glänzende gelbweiße Hülle (die nur bei Ggw. von Zr von einer grünen umgeben ist), bildet kräftig glänzende Krater von oft unregelmäßiger Gestalt (gewöhnlich bei den Oxyden rund). Im negativen Krater schlägt sich deutlich ZrO_2 nieder. Um den weißen Fleck bildet sich ein gelber Ring, wahrscheinlich von Zr_2O_3. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1909) 291, 292). — In W. aufgeschwemmtes ZrO_2 wandert unter dem Einfluß des el. Spannungsgefälles zur Kathode, wenn es durch Glühen von $Zr(NO_3)_4$, zur Anode, wenn es aus $Zr(OH)_4$ erhalten ist. Vielleicht ist ein Alkaligehalt des letztern die Ursache der Umkehrung des Ladungssinns. RUFF u. MOCZALA (195).

D. *Chemisches Verhalten.* — In den letzten Absatz auf S. 16 und den 1. auf S. 17 ist an entsprechenden Stellen einzufügen: — Sonnenlicht färbt unter Glycerin nicht merklich (entgegen TiO_2, CeO_2, Nb_2O_5). C. RENZ (*Helv. Ch. A.* **4**, (1921) 966). — Dissoziiert in starker Hitze, namentlich unter vermindertem Druck. [Näheres unter A³, b), S. 692.] — Leicht reduzierbar, C. G. FINK (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 381); schwierig (wenn auch leichter als BeO) im el. Lichtbogen. Das Zr setzt sich schnurförmig an die Spitze der negativen Elektrode, dicht neben dem Krater auf ihr, an. W. R. MOTT (ebenda). H red. nicht in stärkster Gebläsehitze, G. H. BAILEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 80); nicht bei 1300°, E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 300 [I]); nicht bei 2500° unter Drucken bis 150 Atm. J. NEWBERY u. J. N. PRING (*Proc. Roy. Soc.* [A] **92**, (1916) 276). Die Red. durch H beginnt bei 550°, H. KALSING bei G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 78); kann im el. Lichtbogen bis zum Hydrid gehen. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 292). Erhitzen in der redd. Leuchtgasflamme schwärzt oberflächlich, höchst wahrscheinlich durch eine dünne C-Schicht. BAILEY. — C (1 At.) red. bei 1200° zu etwa 60 %, L. SITTIG (*Dissert., Berlin* **1922**), im H-Strom zu unreinem Zr_2O_3 (85 %). Über 1300° entsteht ZrC. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 129). [S. a. unter Iª, B., sowie FRIEDERICH u. SITTIG (I).]; System ZrO_2.C unter Zr und C.] Über die redd. Wrkg. der Atm. des Kohlerohrwiderstandsofens und die B. von ZrC s. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 206, 205; **97**, (1916) 101) sowie S. 692. — Alkali- und Erdalkalimetalle red. [S. 4 u. 654]; Na sehr unvollkommen, viel

besser im Gemisch mit Ca. O. Ruff u. H. Brintzinger (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 273). — CaC_2 red. bei Koksofentemp. nicht. W. R. Hodgkinson (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 446). — Phenylhydrazin red. beim Erhitzen nicht merklich, auch nicht im Sonnenlicht. Renz (966).

O verändert bei 12 Atm. und 480° (1 Stde.) nicht. J. Milbauer (*Chem. Ztg.* **40**, (1916) 587). H_2O_2 oxd. in der H_2SO_4-Lsg. nicht höher. A. Piccini (*Gazz. chim. ital.* **17**, (1887) 486). [Über Einw. von BaO_2 s. weiter unten.] — CO_2 wird von dem bei Rotglut geglühten nicht aufgenommen, von dem bei niedrigerer Temp. (z. B. 450°) dargestellten ziemlich schnell zu etwa 2.5 %. Erhöhung des Drucks vermehrt die Menge nicht. E. Chauvenet (*Bull. soc. chim.* [4] **13**, (1913) 455). — HFl-Gas führt bei Rotglut völlig in $ZrFl_4$ über, das sich verflüchtigt. W. K. van Hagen u. E. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505). — Cl greift bei 400° (500°) nicht an, R. Schwarz u. H. Deisler (*Ber.* **52**, (1919) 1900); unter 760 mm bei lebhafter Rotglut nicht, Hautefeuille u. Perrey; (trocknes, auch etwas Cl enthaltendes) bei 450° bis 500° nicht. F. St. Havens u. A. F. Way (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 8, (1899) 217; *Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 389). — S_2Cl_2 [vgl. S. 16] führt beim Erhitzen, Roy D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244), bei Rotglut in $ZrCl_4$ über unter B. von etwas schwarzem Schwefel. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 57). [Weiteres siehe bei $ZrCl_4$.] — CCl_4 wirkt (im N- oder CO_2-Strom) bei der Hitze des Glaser'schen Ofens nicht, L. Meyer mit R. Wilkens (*Ber.* **20**, (1887) 683); führt in $ZrCl_4$ [s. a. dieses] über. E. Demarçay (*Compt. rend.* **104**, (1887) 111). Mit CCl_4 beladenes Cl beginnt etwas über 300° zu wirken. Bei 450° bis 500° wird schnell $ZrCl_4$ gebildet. F. P. Venable u. J. M. Bell (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1600). — $SeOBr_2$ greift bei 100° nicht an. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1670).

Geglühtes ZrO_2 zieht etwas W. aus der Luft an, hydratisiert aber beim Befeuchten nicht. L. Weiss (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909), 209). — Schm. Alkalihydroxyde greifen gebrannte Geräte aus ZrO_2 erst nach längerer Zeit an. W. M. Münzinger (*Techn. Ind.* **1922**, 40). Mit Basen in Abwesenheit von W. bis 1000° kaum Rk. oder träge mit kleiner Wärmetönung, dagegen mit BaO in Ggw. von W. schon bei 300°. Es entstehen Metazirkonate $R^{II}ZrO_3$. Mit CeO_2 keine Rk. Kalsing bei Tammann (74, 78). BaO_2 (1 Mol.) reagiert nicht. Die Zers. wird nicht katalytisch beeinflußt. J. A. Hedvall u. N. v. Zweigberk (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 126) — BeO und Al_2O_3 geben bei hohem Erhitzen der Gemenge vielleicht Verbb. Ruff u. Lauschke (II, 107, Fußnote 1). — SiO_2-Glas erhält durch 0.5 bis 1 % ZrO_2 einen höheren Erweichungspunkt, sowie größere Widerstandsfähigkeit gegen Druck, Biegung und Entglasung. F. Thomas (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 25; *Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 113). Die Entglasung wird begünstigt. R. Rieke u. K. Endell (*Silikat* **1**, (1913) 1). — CoO liefert bei 1100° bis 1300° keine Verb. J. A. Hedvall (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 318). — Swl. in geschm. Na_2CO_3 (die abweichende Angabe von Berzelius beruht wohl darauf, daß NaOH zugegen war), so gut wie unl. in geschm. $(NH_4)NaHPO_4$ (auch keine B. von Kristallen) und in geschm. Borax. F. P. Venable u. A. W. Belden (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 273). [Verbesserung zu S. 16, Z. 5 v. u.]. Schm. Na_2CO_3 greift kristsch. [S. 688] nicht an. Es scheint sich vollständig nur in schm. $KHSO_4$ zu lösen. Grandeau.

Die Adsorption von Säuren (HNO_3, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4; bei 95°; auch aus Salzlsgg.) erfolgt in etwa äq. Verhältnissen. Sie ist [vgl. die Oberflächenentw., S. 691] abhängig von der Mahldauer, in umgekehrtem Sinne von der Dichte. Ruff

u. MOCZALA (200, 212). HNO_3 und HCl scheinen in keiner Konz. sehr zu wirken. Unl. in konz. H_2SO_4, swl. in sd. verd. (2 : 1 W.) (6.72 T. in 1000 T.). Unl. in HFl bei Ggw. von Na_2CO_3 (Zirkonat). VENABLE u. BELDEN. — Unl. in verd. HNO_3 auch in Ggw. von viel (90 bis 99 %) Oxyden dreiwertiger Erdmetalle. G. SCAGLIARINI (*Atti dei Linc.* [6] **4**, (1926) 204). — Konz. H_2SO_4 löst auch geglühtes ZrO_2 etwas, KALSING bei TAMMANN (75); in der Hitze kristsch. sehr wenig. GRANDEAU. — Aus der Lsg. in HFl krist. ein (saures) Fluorid von wechselnder Zus. G. LAUSCHKE (*Über die Verarb. von Zirkondioxyd, Dissert., Danzig* (Weida) **1916**, 46); O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 110). Beim Abrauchen mit HFl in Ggw. von H_2SO_4 verflüchtigt sich Zr, nicht in Ggw. von genügend H_2SO_4. Aus ZrO_2 und HFl entsteht $ZrFl_4$, das beim Eindampfen teilweise hydrolysiert wird. $ZrFl_4$ verflüchtigt sich, der hydrolysierte Anteil beim Wiederholen. Genügend H_2SO_4 verwandelt $ZrFl_4$ in $Zr(SO_4)_2$, das beim Glühen ZrO_2 liefert. E. WEDEKIND (*Ber.* **44**, (1911) 1753). — Unl. in HCl auch bei Ggw. von Fe_2O_3. M. WUNDER u. B. JEANNERET (*Z. anal. Chem.* **52**, (1913) 99). Die Lösungsgeschwindigkeit des geschm., dann gepulverten in HCl wächst proportional der Oberfläche des Korns und stark mit der Krümmung. Von Pulvern mit durchschnittlich 0.8 μ Größe werden bei 60° in 20.02 bis 20,1 %ig. HCl gel. in ¼ St. 0.56 %, 1 Std. 0.73, 10 Std. 1.24, 40 Std. 1.70. E. PODSZUS (*Z. physik. Chem.* **92**, (1918) 230). — Praktisch unl. in wss. Salicylsäure. J. H. MULLER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1506). — Schm. $KHFl_2$ zers. reines ZrO_2 viel langsamer als rohe (brasilianische) Zirkonerde. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 187). — $AlCl_3$ führt im evakuierten Rohr bei 250°, BCl_3 und $SiCl_4$ bei 200° in $ZrCl_4$ über. O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 97, 102).

Die Dämpfe primärer Alkohole red. nicht, werden selbst katalytisch zerlegt. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 334). Die B. von Aminen aus Alkoholen und NH_3 wird katalysiert. A. B. BROWN u. E. E. REID (*J. Phys. Chem.* **28**, (1924) 1067). Ameisensäure wird bei erhöhter Temp. katalytisch in CO und H_2O nebst einer gewissen Menge Formaldehyd gespalten. A. MAILHE (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 806). Aus Säure- und Alkoholdampf entstehen bei 240° katalytisch Ester. A. MAILHE (*Caoutch.* **18**, (1921) 10679); A. MAILHE u. F. DE GODON (*Bull. soc. chim.* [4] **29**, (1921) 101). Die B. von Ketonen aus org. Säuren wird gut katalysiert unter Zwischen-B. basischer Salze. Alkoholen wird H_2O schlecht entzogen. J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [8] **28**, (1913) 291, 340).

Auf S. 17 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

E. *Analysen.* — Gef. in einem aus reinem $ZrOCl_2,8H_2O$ bei 800° dargestellten (und lange bei 1450° geglühten) 99.65 % ZrO_2, 0.31 TiO_2, Spuren Al_2O_3 und Alkali. O. RUFF u. J. MOCZALA (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 194). — Reinstes *käufliches* ZrO_2 bringen WESENFELD, DICKE & Co. als *Kontrastin* in den Handel. E. WEDEKIND (mit H. KUŽEL) (*Ann.* **395**, (1913) 163, Fußnote 2). Hinterläßt „reines" ZrO_2 des Handels beim Schütteln mit HFl einen Rückstand, der bei wiederholter Behandlung immer weiter in Lsg. geht, so sind die Ursache dafür Verunreinigungen, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 112). — *Baddeleyit* aus Rakwana ist reines ZrO_2. FLETCHER. Gef. in den von der Eisengrube Jacupisanga (São Paulo) (Brazilit), D. 5.006 bis 5.5. 96.52 % ZrO_2; außerdem 0.42 $(K,Na)_2O$, 0.55 CaO, 0.10 MgO, 0.43 Al_2O_3, 0.41 Fe_2O_3, 0.70 SiO_2, 0.39 Glühverlust, Summe 99.52. C. W. BLOMSTRAND bei E. HUSSAK (*N. Jahrb. Miner.* **1893** I, 90; *Miner. Mitt.* [2] **14**, (1895) 395). Von nicht genanntem Fundort mit 71.15 bis 71.46 % ZrO_2, 15.46 bis 15.83 SiO_2, 5.24 bis 5.82 Al_2O_3, 2.31 bis 2.66 Fe_2O_3, 0.75 bis 1.12 MnO_2, 0.75 bis 0.78 TiO_2, 2.94 H_2O. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2358). — *Natürliche Zirkonerde* mit (Mittel aus 3 Bestt.) 84.1 % ZrO_2; 0.66 Al_2O_3,

3.10 Fe_2O_3, 7.74 SiO_2, 1.21 TiO_2, 2.72 Glühverlust. H. C. MEYER (*Chem. N.* **112**, (1915) 38). Aus der Serra de Caldas (Minas Geraes), D. 5.538, mit 97.19% ZrO_2; 0.40 Al_2O_3, 0.92 Fe_2O_3, 0.48 TiO_2, 0.48 SiO_2, 0.38 H_2O. J. REITINGER (*Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1902**); E. HUSSAK u. J. REITINGER (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 550). Pulver des Handels (von Bluhm & Plate, Hamburg) hat 85 bis 90% ZrO_2. L. WEISS mit R. LEHMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 193). Brasilianische (Serra de Caldas) Favas und Glasköpfe:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ZrO_2	81.75	82.88	93.18	92.87	95.46	94.12	93.43	97.97
Al_2O_3	0.85	3.04	0.64	0.70	0.51	3.22	4.00	
Fe_2O_3	1.06	5.01	2.76	3.50	2.84			
TiO_2	0.50	0.70	0.61	0.56	0.76	0.98	1.59	1.20
SiO_2	15.46	8.03	1.94	2.05	1.35	2.41	0.50	1.82
H_2O	0.63	0.72	0.47	0.52	Spur			
	100.25	100.38	99.60	100.20	100.92	100.73	99.52	100.99

1. bis 4. Favas. — 1. Brauner, D. 4.85. REITINGER. — 2. Hellbrauner, D. 4.892. WEISS (182). — 3. Dunkelgrauer, D. 5.24. REITINGER. — 4. Schiefergrauer, D. 5.116. WEISS (182). — 5. bis 8. Glasköpfe. — 5. WEISS (192). [Er addiert 101.22.] — 6. und 7. nicht vorbehandelt. Vom SiO_2 bei 6. freies 0.43%. Glühverlust sehr klein, selten 0.8 bis 1.3%. E. WEDEKIND (*Ber.* **43**, (1910) 294). — 8. Mech. von Fe befreit. WEDEKIND.

Brasilianische Zirkonerde in Bruchsteinen usw.:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
ZrO_2	92.07	84.96	80.54	87.99	88.97	93.12	88.40	88.19	74.48
Al_2O_3	1.17	3.99	3.07	0.84	0.93	0.54	4.07	4.07	10.26
Fe_2O_3	2.73	7.01	9.03	3.78	3.54	3.03			
TiO_2	Spur	Spur	0.12	0.74	0.96	0.69	3.12	3.07	1.35
SiO_2	2.73	1.57	6.21	5.89	5.87	3.06	5.89	5.63	14.08
H_2O	0.88	1.04	2.01	0.54	0.51	0.07			
	99.58%	98.57	100.98	99.78	100.78	100.51	101.48	100.96	100.17

1. bis 6. nach WEISS (192). — 1. und 2. gewöhnliche dichte Bruchstücke. — 3. rot, zerreiblich. — 4. hellrot, hart. — 5. schwach rot, hart. — 6. grau, sehr dicht. — 7. bis 9. nach WEDEKIND (294). — 7. und 8. graue Bruchsteine. 2.50 bzw. 2.26 SiO_2 als freies. — 9. Geröllsteine. Glühverlust selten mehr als 0.8%. — Ein Handels-Gemisch von Glasköpfen, Bruch- und Geröllsteinen hat 68.93 (68.72)% ZrO_2, 3.59 (3.35) Fe_2O_3, 0.6 (0.61) TiO_2, 12.22 (11.28) SiO_2 (frei), 14.08 (15.64) Silikat (entsprechend 9.44 (10.48) ZrO_2), 0.8 (0.8) Glühverlust. WEDEKIND (294).

Brasilianisches Zirkonerz enthält *seltene Erden* im Gemisch etwa wie im Monazit, nur etwas weniger Pr. Th fehlt. WEISS (202, 194). An *Gasen* weist das von Poços de Caldas auf CO_2, N, H, O, He und geringe Spuren Ar. Eine Probe (Bruchstein) enthielt auf 100 g Mineral 317.6 ccm, und zwar 221.96 ccm CO_2 und N, 76.28 H, 17.95 O, 1.41 He und geringe Spuren Ar. Die Gase werden teilweise beim Glühen, teilweise beim Lösen abgegeben. WEDEKIND (296).

II. Zirkoniumhydroxyde. — Auf S. 17, Z. 1 im 2. Absatz lies zunächst:

A. *Niedere.* a) $Zr_5O_3(OH)_4$. — Man gibt NH_3 zu wss. $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$ oder schwemmt $Zr_5O_8(SO_4)_2,14H_2O$ darin auf und wäscht $(HN_4)_2SO_4$ fort. — Lösen in H_2SO_4 zers. unter B. von $Zr(SO_4)_2$, während die Lsg. in HCl im wesentlichen $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$ und nur zuletzt etwas $ZrOCl_2,8H_2O$ krist. läßt. L. in w. $ZrOCl_2$-Lsg. (wie auch das aus gekochter $ZrOCl_2$-Lsg. durch NH_3 gefällte, im Gegensatz zu dem aus nicht gekochter Lsg. erhaltenen). Außer dem Chlorid und Sulfat bildet der Komplex $[ZrO_4(ZrO)_4]^{IV}$ wohl noch andere Salze (z. B. von aromatischen Sulfonsäuren). RODD (400).

b) $Zr(OH)_3$ (?). — Entsteht wohl aus $ZrCl_3$ und NH_3 oder NaOH [S. 725]. O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 111).

B. ZrO_2,xH_2O. a) *Kristalloid und Hydrogel.* — Darst. s. a. unter I^a. und C. — So lies weiter auf S. 17, Z. 1 im 2. Absatz und fahre fort: — Das H_2O ist sicher

vorwiegend als Kolloid gebunden. G. F. Hüttig u. H. Wehling (*Koll. Beih.* **23**, (1926) 367). Außer dem normalen, durch NH_3 aus $Zr(SO_4)_2$ oder $ZrOCl_2$ fallenden Hydroxyd gibt es die aus sd. $ZrOCl_2$-Lsg. fallende Metazirkoniumsäure [S. 17], die ein Kondensationsprod. verschiedener Mol. $Zr(OH)_4$ ist, und die ähnlich konstituierte Verb. $Zr_5O_8(OH)_4$ oder $ZrO_4(ZrO,OH)_4$ [s. weiter unten], die beim Lösen in übsch. H_2SO_4 und Wiederfällen in die normale übergeht. E. H. Rodd (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 401).

Zu S. 17, Z. 2 im 2. Absatz. — 1. Aus Zr-Salz durch NH_4Cl und NH_3. Nach längerem Kochen leicht filtrierbar. F. Oberhauser (*Ber.* **60**, (1927) 37). Man fällt k.-gesättigte $ZrOCl_2$-Lsg. mit NH_3 in der Kälte, koliert über Leinwand, wäscht unter häufigem Rühren Cl-frei, entfernt NH_3 vollständig durch Dialyse und läßt in einem Trichter über Filtrierpapier abtropfen. E. Wedekind u. H. Rheinboldt (*Ber.* **47**, (1914) 2142). Aus K_2ZrFl_6 fällt NH_3 basisches Fluorid. O. Hönigschmid, E. Zintl u. F. González (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 298). — 2. Wird gewöhnlich aus Lsgg. mit größerer $H^{\cdot}$-Konz. als 10^{-2} gefällt [$p_H = 3.15$]. H. Th. St. Britton (*J. Chem. Soc.* **1926**, 276). Auf allmählichen Zusatz von NaOH [s. a. S. 19 u. 702] zu $ZrCl_4$ scheint zunächst eine kolloide $Zr(OH)_4$ Lsg. zu entstehen, die dann bei bestimmter NaOH-Konz. plötzlich koaguliert. J. H. Hildebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 866). — 3. Fällt aus Lsgg. von Zirkoniumphosphat [s. dieses] beim Erhitzen, wenn sie mit $NaOH + H_2O_2$ oder mit Oxalsäure erhalten worden sind, durch Verd. mit W. aus den Lsgg. in H_2SO_4 oder H_3PO_4, durch übsch. Alkalihydroxyd aus diesen und aus denen in HFl oder in Oxalsäure, durch annäherndes Neutralisieren (Rk. gegen Phenolphthalein gerade noch alkal.) mit HCl aus den mit org. Verbb. und Alkalihydroxyd erhaltenen, am besten, wenn Alkaliphosphat vorher durch $BaCl_2$ gefällt ist. J. H. de Boer u. A. E. van Arkel (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 85). — 4. Man behandelt Phosphat, Phosphit, Arsenat, Arsenit, Antimonat oder Antimonit mit einer freie HFl enthaltenden Fl. und fällt mit einer Base oder einem basisch reagierenden Stoff von genügend hoher $[OH]'$-Konz. J. H. de Boer für Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampen Fabrieken (*D. R.-P.* 421845, 23. 12. 1923). — 5. Durch Hydrolyse von $Zr(SO_4)_2$, wenn man dessen schwach saure Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$, SO_2, $Na_2S_2O_3$ oder $NaC_2H_3O_2$ kocht. M. Dittrich u. S. Freund (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 337). — 6. Dichter als durch NH_3, leicht filtrierbar und wasserarm wird der Nd. durch Hydrolyse von $ZrCl_4$ in Ggw. von $KBrO_3$ oder KJO_3 sowie durch Nitrite in schwach saurer Lsg. L. Moser u. R. Lessnig (*Monatsh.* **45**, (1924) 324). — 7. Aus ZrJ_4 durch A. in lebhafter Rk. A. Stähler u. B. Denk (*Ber.* **37**, (1904) 1137). — 8. Aus $2ZrCl_4,PCl_5$ und $2ZrCl_4,POCl_3$ durch NaOH. de Boer u. van Arkel. — 9. Man wäscht das Pikrat (aus $ZrOCl_2$ und gepulverter Pikrinsäure [S. 704]), wobei die Pikrinsäure in Lsg. geht. F. Steidler (*Mikrochem.* **2**, 131; *C.-B.* **1924**, II, 2601).

Zu S. 17, Z. 6 im 2. Absatz. — Ist immer amorph. Auch das durch völliges Entwässern unter 400° erhaltene ZrO_2 ist nicht krist. J. Böhm u. H. Niclassen (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 6). Nach der Röntgenunters. sehr wenig krist. F. Haber (*Ber.* **55**, (1922) 1732).

Zu S. 17, Z. 10 im 2. Absatz. — ZrO_2, 17.35 H_2O nach 8tägigem Trocknen in der Leere über H_2SO_4 unter häufigerm Durchmischen (noch feuchtes Aussehen) nach folgender Darst.: Man löst 140 g $ZrOCl_2,8H_2O$ (von E. Merck) in 2800 ccm W. in einem gut verschließbaren Kolben bei Zimmertemp., fällt mit 400 ccm 5.8 n. CO_2-freiem NH_3, dekantiert den Nd. etwa 20 mal mit k. W., dann mit h. W., bis Cl'-Jonen nicht mehr nachweisbar sind, saugt schnell auf einer Glasfilternutsche ab und trocknet wie oben. Fernhalten von CO_2 nötig. Hüttig u. Wehling (365).

Zu S. 17, Z. 13 im 2. Absatz. — Wird der aus $ZrOCl_2$-Lsg. mit NH_3 k. oder h. gefällte und mit k. oder h. W. gewaschene Nd. auf 80° erhitzt, so ist seine Zus. $Zr(OH)_4,ZrO(OH)_2$ (gef. 17.23 % H_2O, ber. 18.18), bei 100° *Zirkonylhydroxyd* $ZrO(OH)_2$ (gef. 12.84, 12.32 H_2O; ber. 12.90). WEIBULL (I, 27). In der Leere bei 300° wasserfrei (bis auf 0.0005 Mol.). HÜTTIG u. WEHLING.

Zu S. 17, Z. 17 im 2. Absatz. — Spez. Wärme zwischen 3° und 80° [s. a. die Kurve im Original] und Temp., bei der der W.-Dampf-Druck 10 mm ist [in Klammern] nach HÜTTIG u. WEHLING (366):

Mol. H_2O	17.35	9.12	4.25	3.41	2.22	1.47	0.645	0.0005
Spez. W. (t°)	0.805	0.613	0.432	0.400 (27°)	0.297 (52°)	0.220 (72°)	0.167 (130°)	0.143

Zu S. 17, Z. 24 v. u. — Das Verglimmen tritt bei etwa 540° ein, L. WÖHLER mit A. WEHRUNG (*Z. Chem. Ind. Koll.* **11**, (1912) 241), auch bei Metazirkoniumsäure, nicht in Ggw. von Verunreinigungen. L. WÖHLER (*Koll. Z.* **38**, (1926) 27). Es ist mit dem Übergang amorph-kristsch. verbunden, J. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 217), der nur eine Folge der örtlich hohen Erhitzung bei der Oberflächenverbrennung ist. WÖHLER.

Zu S. 17, Z. 16 v. u. — Die Adsorption von NH_3 durch frische Paste nach (1) ist ziemlich stark, fast die Hälfte des NH_3 einer verd. Lsg. Die Kurve folgt der allgemeinen Adsorptionsgleichung nicht. Ohne Zusatz von KCl tritt merkliches Peptisieren ein. Dasselbe gilt für H_3PO_4 und Borsäure, die aber eine normale Adsorptionskurve liefert (Konstante im erstern Falle 3.01, im letztern 1.72). Die Adsorptionsverb. der H_3PO_4 ist unl. in Säuren, ist aber nicht die Verb. $Zr(HPO_4)_2$, WEDEKIND u. RHEINBOLDT (2145, 2149); geht indessen in kürzester Zeit teilweise darin über. E. WEDEKIND u. H. WILKE (*Koll. Z.* **34**, (1924) 283). Nicht der allgemeinen Gleichung folgt die Adsorption von J aus KJ-Lsg., die mit der Konz. der Lsg. wächst, ohne sich einem konstanten Wert zu nähern, vielmehr der von J durch $La(C_2H_3O_2)_3$ ähnelt. Die Adsorptionsverb. ist hellbraun, wird bei vorsichtigem Waschen mit W. vorübergehend violett und verliert bei andauerndem Waschen J völlig. J-Stärkelsg. wird sofort entfärbt; das ZrO_2,aq. wird tief blau, beim Erwärmen farblos, beim Erkalten wieder blau. Br wird aus wss. Lsg. beträchtlich adsorbiert. Gefärbte Hydrosole (des Ag, Au, Pt und Zr, von Molybdänblau, $Fe(OH)_3$, den Sulfiden des As und Sb) werden sehr schnell entfärbt. Kongorot wird sehr schnell und kräftig, Safranin nicht adsorbiert. Die blaue Farbe der Kongosäure geht bei Zimmertemp. in die ZrO_2,aq.-Paste über; beim Erwärmen entsteht das rote Salz der Säure. WEDEKIND u. RHEINBOLDT (2143, 2149). $Al(OH)_3$,$Cr(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ können (namentlich nach langem Kochen in amkal. Lsg.) so fest gehalten werden, daß sd. 1 %ige HCl sie nicht löst. Kolloide $Fe(OH)_3$-Lsg. wird beim Schütteln mit etwas ZrO_2,aq. in saurer Lsg. fast augenblicklich entfärbt unter B. eines hellbraunen Gels. OBERHAUSER (38, 41). Monochloressigsäure wird adsorbiert unter B. eines Gemisches von ZrO_2,aq. und Zirkoniummonochloracetat. H_3AsO_3 wird stetig adsorbiert, ohne ein Salz zu bilden, H_3AsO_4 nur bei kurzer Einw. Allmählich, schneller mit wachsender Konz. des H_3AsO_4 und Temp., entsteht ein Arsenat. WEDEKIND u. WILKE 283, 85, 88).

Zu S. 17, Z. 9 bis 4 v. u. — Nach feinem Pulvern am besten zu lösen in H_2SO_4 1 : 1. WEIBULL (I, 25). Für das k. gefällte ist das beste Lösungsmittel

HCl. Ll. in HFl; swl. in HJ. Oxalsäure löst fast ebenso gut wie die Mineralsäuren; gesättigte Lsgg. von Wein- und Citronensäure lösen weniger als 1 : 1000; auch swl. in Eisessig. Von h. gefälltem lösen verd. HNO_3 oder HCl nur etwa 1 : 100, verd. Oxalsäure 0.5 : 100. Bleibt der Nd. aber mehrere Tage mit der Säure stehen, so löst er sich in etwa derselben Menge wie der k. gefällte. VENABLE u. BELDEN (275). Sll. in HFl. HBr. CHAUVENET (VI, 728, 816; IX, 60, 63). Löslichkeit von h. gefälltem in sehr wenig konz. HCl bedeutend; vergleichsweise in 0.09 n. HCl 0.0035, 0.20 n. 0.0090, 0.28 n. 0.0253, 0.52 n. 0.1162, 1 n. 0.5078. OBERHAUSER (37). Entgegen L. J. CURTMANN, C. MARGULIES u. W. PLECHNER (*Chem. N.* **129**, (1924) 299, 316), nach denen dieser Nd. unl. ist. Erwärmen vermindert schnell die Löslichkeit in HCl (Altern). Konz. HCl löst w. gefälltes Hydroxyd nur zum Teil. Der Rest wird peptisiert, und man erhält eine trübe Lsg., die sich nicht klärt bei tagelangem Stehen, bei mehrstündigem Kochen mit konz. HCl, beim Filtrieren und Zentrifugieren. O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 298). Wl. in k., leichter l. in alkoh. HCl (abs. A. mit HCl-Gas gesättigt), wenn aus $Zr(NO_3)_4$ durch NH_3 in der Kälte gefällt, unl., wenn in der Wärme erhalten. O. KULKA (*Beiträge z. Kenntnis einiger Zr-Verbb., Dissert., Bern* **1902**, 14). Br-W. löst sehr langsam, HBr leicht. WEIBULL (I, 38). — Ameisensäure löst erst beim Erwärmen (am besten 70° bis 80°). WEIBULL (I, 68). Ll. in w. Essigsäure zu $ZrO(OH)C_2H_3O_2$. WEIBULL (I, 67). Die Löslichkeit von frisch gefälltem in Essigsäure ist unbedeutend weil der $H^·$-Gehalt der Säure, selbst bei großer Konz., nicht hoch genug ist. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 270). Bis 8%ige Essigsäure löst nichts, 10%ige bei 3 Min. langem Kochen wägbare Mengen. OBERHAUSER (39). Oxalsäure löst frisch gefälltes schwierig zu $ZrO.C_2O_4,2H_2O$. WEIBULL (I, 69). L. in KHC_2O_4. A. MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 269, 271). Weinsäure in w. konz. Lsg. greift schwierig, Alkalitartrat nicht an. WEIBULL (I, 71). Wl. in wss. Salicylsäure. MULLER. Aurintricarbonsäure (im Handel als *Aluminon*) gibt mit dem Hydroxyd und dem basischen Acetat (wie auch mit denen des Al, Be, Th, der seltenen Erdmetalle) einen karmoisinroten Lack, der durch mäßig konz. NH_3 (Unterschied von den andern) und $(NH_4)_2CO_3$ (Unterschied von Be) entfärbt und ausgeflockt wird. A. R. MIDDLETON (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2125).

Zu S. 17, Z. 4 v. u. — NaOH löst nicht. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **127**, (1925) 2120). L. in Alkali in Ggw. verschiedener org. Verbb. [s. a. S. 21, 704, 705]; aliphatischer Oxysäuren (wie Wein-, Äpfel-, Milchsäure) und höherwertiger Alkohole, die mindestens 2 OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen enthalten (wie Glycerin, Glukose, Rohrzucker, Pyrocatechin, Pyrogallol); unl., wenn die OH-Gruppen weiter entfernt sind (wie bei Hydrochinon, Phloroglucin, Pikrinsäure). J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 84).

Zu S. 18, Z. 2 v. o. — Normale und Metaalkaliwolframate lösen nicht, Parawolframate meist zu Doppelsalzen [s. S. 60 u. Nachtrag]. Molybdate lösen nicht. KULKA (32). — Wss. As_2O_3 löst auf dem Wssb. Spuren des frisch gefällten. WEIBULL (I, 53). Unl. in wss. verd. und konz. H_3AsO_4. KULKA (24, Fußnote). [S. a. oben bei der Adsorption.]

b) *Kolloid (Hydrosol).* — S. a. das plastische ZrO_2 [S. 691]. — So lies S. 18, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 18, Z. 4 im 2. Absatz. — Durch zeitliche Hydrolyse der Lsgg. von $Zr(NO_3)_4$ [s. diese], C. L. WAGNER (*Monatsh.* **34**, (1913) 942); $Zr(SO_4)_2$. R. RUER u. M. LEVIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 455).

Zu S. 18, Z. 10 im 2. Absatz. — Die durch Dialyse des Nitrats erhaltene Lsg. (6.5 mg ZrO_2 in 1 ccm) scheidet bei Elektrolyse (110 Volt 120 Min.) im U-Rohr mit Gasblasen durchsetztes Hydrogel an der Kathode ab. 1 mg ZrO_2 fällt 0.9 mg kolloides Au, 12 mg As_2S_3, 4.3 mg Sb_2S_3. W. BILTZ (*Ber.* **37**, (1904) 1100, 1110). Im Osmometer mit Kollodiummembran nimmt der osmotische Druck mit der Dialyse des freien Elektrolyten und der Abgabe von Elektrolyt von den Kolloidteilchen in längerer Zeit bis fast auf Null ab. W. BILTZ u. A. v. VEGESACK (*Wallach-Festschr.* **1909**, 152). Nach 8tägiger Dialyse gibt (wie andere elektropositive Sole) das mit Hämatoxylin dunkelviolett gefärbte Sol Ausflockung im Filtrierpapierstreifen an der Eintauchstelle. N. SAHLBOM (*Koll. Beih.* **2**, (1910/11) 86). Auch in Glaskapillaren wird das Sol sofort ausgeflockt. SAHLBOM (102).

Zu S. 18, Z. 15 im 2. Absatz. — Mehrtägige Dialyse einer 3 %ig. $ZrOCl_2$-Lsg., ohne oder mit Zusatz von NH_3. Nach 2 bis 3 Wochen völlige Abscheidung als Gallerte. Elektrolyt flockt nur die konzentrierten Lsgg. (an Zr mindestens 0.25 n.) aus. Die Sole enthalten komplex gebundene $Zr(OH)_4$- und $ZrOCl_2$-Mol. oder Chlorozirkonsäuren [vgl. S. 733]. Ein ohne NH_3 durch 6tägige Dialyse gewonnenes Sol war an Zr 0.284 n., an Cl 0.0186 n., enthielt also $7Zr(OH)_4,ZrOCl_2$ oder vielmehr den Komplex $21Zr(OH)_4,2ZrOCl_2,ZrO|Cl_2$, wenn die schon auffällig geringe Cl-Dissoziation von $\alpha = 0.368$ durch Verd. auf 0.35 gesunken ist (bei 1/4 Verd. 0.34, 1/8 : 0.22). Mit der Verd. nehmen die Cl'-Ionen nahezu linear, dann stärker ab, die $H^{\cdot}$-Ionen zunächst zu, dann sehr wenig ab, bis bei 1/8 Verd. die Konz. der Cl'-Ionen 1/14, die der $H^{\cdot}$-Ionen 5/6 des Anfangswertes hat, so daß komplexe Zirkonsäuren vorliegen. Dem Abbau der Komplexe mit der Verd. entspricht der allmähliche Verlust des Solcharakters (Fortfall der Koagulation durch Elektrolyte). M. ADOLF u. W. PAULI (*Koll. Z.* **29**, (1921) 182). — B. aus $ZrCl_4$-Lsg. durch $NaC_2H_3O_2$ und $Na_2C_2O_4$ s. S. 703.

Zu S. 18, Z. 17 im 2. Absatz. — Fortgesetztes Kochen der Lsg. von $ZrOCl_2,8H_2O$ liefert eine milchig opalisierende Fl., der von $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$ kolloide Metazirkoniumsäure, die klar l. in W. ist. Kochen mit konz. HCl führt die erstere Fl. in normales $Zr(OH)_4$ über. E. H. RODD (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 404, Fußnote).

Zu S. 18, Z. 14 v. u. im 2. Absatz. — Das Hydrosol nach A. MÜLLER ist völlig klar, 50mal zäher als W.; folgt dem Poisouille-Gesetz. H. FREUNDLICH u. E. SCHALEK (*Z. physik. Chem.* **108**, (1924) 161). Nach Ultrafiltrieren und vollständigem Eintrocknen noch amorph. Nach mehrstündigem Kochen (Metazirkonsäuresol) treten schwache Andeutungen von Krist. (Ringe im Röntgen-Interferenzbild) auf. Deutliche Kristallinterferenz des ZrO_2 durch starkes Erhitzen der Eindampfrückstände. J. BÖHM u. H. NICLASSEN (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 6).

Zu S. 18, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. — NH_3, Phosphor- und Borsäure peptisieren frisch gefälltes $Zr(OH)_4$ merklich. E. WEDEKIND u. H. RHEINBOLDT (*Ber.* **47**, (1914) 2145).

Zu S. 18, Ende des 2. Absatzes. — Darst. aus frisch gefälltem und gut gewaschenem ZrO_2, aq. bei mittlerer Temp. Im geschlossenen Gefäß ein Jahr unverändert. Der Trockenrückstand ist völlig amorph. B. SZILARD (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 641). Zirkoniumhydrosol ist etwas mehr kristsch. als das Hydrogel, wenn auch die Interferenzringe noch schwach und verwaschen sind. F. HABER (*Ber.* **55**, (1922) 1732). Das kolloide Teilchen besteht aus kleinern Bausteinen, deren jeder in gewissem Grade dissoziiert ist, wodurch das Teilchen eine Ladung erhält. Das Altern beruht hauptsächlich auf einer Komplexaufspaltung der Solteilchen. W. PAULI (*Naturw.* **12**, (1924) 421). Nach dem Gefrieren wird die ziemlich klare M. beim Auftauen wieder braun und läßt geringe Koagulation erkennen (Unterschied von $ZrSi_2$-Hydrosol). E. WEDEKIND (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 251).

C. Verbindungen des Zirkoniumdioxyds. a) Natur, physikalisches und chemisches Verhalten. — So lies auf S. 18, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 18, Z. 3 v. u. — Die Verbb. mit Säuren enthalten, außer den binären das Radikal *Zirkonyl* (ZrO). Sie gehen leicht in Verbb. ZrO_2,ZrOX über, worin X ein Säureradikal (NO_3, SO_4, Cl, Br) ist. CHAUVENET (VII, 27; IX, 86). In Lsg. bestehen normale Salze wohl nicht, sondern einfach basische. Neben diesen gibt es Komplexe, deren B. auf schnelle Hydrolyse in verd. Lsg. und auf die Neigung des $Zr(OH)_4$ zum Polymerisieren zurückzuführen ist. Gewissermaßen ihr Endglied ist die Metazirkoniumsäure. RODD (405). [Weiteres s. unter Zr und S, sowie unter Zr und Cl.]

Zu S. 19, Z. 1 im 2. Absatz. — Nitrat, Sulfat und Oxalat geben über H_2SO_4 das Kristall-H_2O wie die Salze der seltenen Erdmetalle [S. 592] ab. LÖWENSTEIN.

Zu S. 19, Z. 10 im 2. Absatz. — Charakteristisch ist das Verhalten gegen Mo_α- oder Mo_β-Strahlung. D. H. BROPHY (*Sc.* **61**, (1925) 372).

Zu S. 19, Ende des 2. Absatzes. — Die Adsorption von UX aus Nitratlsg. durch Blutkohle wird durch kleine Mengen $ZrOCl_2$ (auch durch andere Stoffe [s. z. B. bei den Th-Verbb.]) beeinträchtigt. Die Größe dieser Verdrängung erreicht einen von der Zeit unabhängigen Endzustand. H. FREUNDLICH u. H. KAEMPFER (*Z. physik. Chem.* **90**, (1915) 681).

Zu S. 19, Z. 5 im letzten Absatz. — NaOH gibt langsam eine kolloide Lsg. von $Zr(OH)_4$, dann einen Nd., worauf die Spannung gegen die $H^{\cdot}$-Elektrode von 0.4 Volt steil auf 0.75 ansteigt, um dann langsamer (unter B. von Zirkonaten) zu wachsen. J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 865). NaOH gibt in der H_2SO_4-Lsg. von $ZrO_2,2.14SO_3,2.29H_2O$ sofort einen Nd., der nach Zusatz von 3 Mol. NaOH auf 1 Mol. $Zr(SO_4)_2$ vollständig und $ZrO_2,{}^1/_2SO_3,xH_2O$ ist, aber im alkal. Gebiet teilweise zers. wird. Beim Titrieren der HCl-Lsg. von Oxychlorid (1 ZrO_2 : 1.737 Cl) ergibt die Messung gegen die $H^{\cdot}$-Elektrode einen deutlichen Knick bei 1 Zr : 4 freier HCl (sodaß $ZrCl_4$, wenn auch in starker hydrolytischer Zers., besteht und $[ZrO]^{\cdot\cdot}$ nicht vorhanden ist). Vor Ausfallen eines Nd. bilden sich kolloide trübe Lsgg. von teilweise dissoziierten Oxychloriden, nach Zusatz von 2 Aeq. NaOH nahezu konstant $(ZrOH)_{3.5}Cl_{0.5}$. Der Hydrolysengrad scheint von der Teilchengröße abzuhängen. Freie Säure erhöht die Dispersität. BRITTON. [Verhinderung der Fällung s. S. 21, 704, 705].

Zu S. 19, Z. 13 im letzten Absatz. — Über die Adsorption von NH_3 durch den Nd. s. S. 699.

Zu S. 19, Z. 12 v. u. — Aromatische Basen fällen meist quantitativ weiße gelatinöse Ndd. aus verd. $Zr(NO_3)_4$-Lsg. Versucht wurden Anilin, o-Toluidin, Xylidin, Dimethyl- und Diäthylanilin (gelblichweiß), Benzylamin (Flocken), Pyridin (glitzernd), Piperidin, Chinolin (glitzernde Flocken). Keinen Nd. gibt Phenylhydrazin. A. MAC M. JEFFERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 540). Brenzcatechin (3 Mol.) gibt beim Eintragen von $ZrOCl_2$ (1 Mol.) in seine sd. wss. amkal. Lsg. einen kristsch. Nd. von Ammonium-tribrenzcatechin-zirkonat $C_6H_4O_2 : Zr(O.C_6H_4.O.NH_4)_2$, $7H_2O$. A. ROSENHEIM u. O. SORGE (*Ber.* **53**, (1920) 938). Brenzcatechin (${}^1/_{20}$ bis ${}^1/_{50}$ Mol. auf 1 At. Zr) und Pyridin liefern ein Öl, das beim Verreiben mit wenig W. zu einem gelben mikrokristsch. Pulver von $2(H_2[Zr(C_6H_4O_2)_3]C_5H_5N),C_6H_4(OH)_2,C_5H_5N$ wird. R. WEINLAND u. H. SPERL (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1925) 81).

Zu S. 20, Ende des 1. Absatzes. — SeO_2 fällt $ZrOCl_2$ quantitativ, A. C. RICE, H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 896); auch Na_2SeO_3

basisches Zirkoniumselenit. [S. unter Zr und Se; außerdem M. M. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1764).] — KCl gibt mit $Zr(SO_4)_2$-Lsg. einen Nd., l. in viel $Na_2C_2O_4$. BRITTON (278). — Von den Jodiden fällen PJ_3 und SnJ_4 nicht $ZrCl_4$. T. KARANTASSIS (*Compt. rend.* **182**, (1926) 1392).

Zu S. 20, Z. 9 im 2. Absatz. — Fügt man (18°) 0.1 n. Na_2CO_3 zu 0.01 n. $ZrCl_4$, so beginnt Trübung erst bei $p_H = 3.95$ (EMK. 0.511) (gegenüber 1.86 bzw. 0.390 bei NaOH), wohl (wie bei $Na_4B_2O_7$) infolge geringen Lösens durch wss. CO_2. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 147, 142).

Zu S. 20, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — S. a. die Zirkoniumcarbonate und Doppelsalze.

Zu S. 20, Z. 1 v. u. im 2. Absatz. — $NaHPO_3$ fällt, auch stark saure Lsgg. (wie Th, unähnlich den seltenen Erdlsgg.). M. KOSS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 687).

Zu S. 20, Ende des 2. Absatzes. — Na_2HPO_4 fällt saure Lsg. quantitativ, W. F. HILLEBRAND; ergibt äußerst empfindlichen quantitativen Nachweis in w. viel HNO_3 oder HCl enthaltender Lsg. Ohne Säure geringere Empfindlichkeit, mit H_2SO_4 langsamere Rk. W. BILTZ u. W. MECKLENBURG (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 2110). [S. a. S. 683, die Literatur unter „Analytisches", S. 673], sowie Zr und P.] $Na_4P_2O_7$ fällt (wie Th und Ce^{IV}; entgegen Ce^{III} und anderen seltenen Erdmetallen). R. J. CARNEY u. E. D. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1136). [S. a. S. 37.] — $Na_4B_2O_7$ wirkt im wesentlichen wie NaOH. 0.05 mol. Lsg. beginnt (18°) 0.01 mol. $ZrCl_4$ bei $p_H = 4.07$ (gegen 1.86 für NaOH) zu fällen (EMK. 0.517 gegen 0.390). Dann sind 3.4 At. Cl des $ZrCl_4$ durch OH ersetzt. BRITTON (137, 139).

Zu S. 20, Z. 3 im vorletzten Absatz. — $K_2Cr_2O_7$ fällt (unvollständig) basisches Chromat. BRITTON (130). — Natriumwolframat und -molybdat geben in $ZrFl_4$ und K_2ZrFl_6, auch in mehreren Tagen, keinen Nd. F. R. M. HITCHCOCK (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 536). — As_2O_3 oder Natriumarsenit wirkt sehr wenig auf $ZrOCl_2$. WEIBULL (I, 53). $(NH_4)_2HAsO_4$ oder Na_2HAsO_4 fällt sd. saure $Zr(NO_3)_4$-Lsg. quantitativ, Hf-haltig, bei Ggw. von H_2O_2 frei von Ti. Allgemein: Zr-Salzlsg. in Ggw. von viel H'-Ionen. Nd. körnig, in der Kälte schleimig, flockig. Bei Ggw. von H_2O_2 oder aus H_2SO_4- oder HCl-Lsg. wird mehr $[AsO_4]'''$ verbraucht. Unl. in verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4. L. MOSER u. R. LESSNIG (*Monatsh.* **45**, (1924) 325).

Zu S. 20, Anfang des letzten Absatzes. — $NaC_2H_3O_2$ fällt $ZrOCl_2$-Lsg. langsam, nicht, wenn die $ZrCl_4$ entsprechende Menge HCl zugegen ist. Setzt man zu 100 ccm 0.01 mol. $ZrCl_4$-Lsg. bei 18° 40 ccm 0.1 n. $NaC_2H_3O_2$ (1:4 Mol.), so enthält die Lsg. $Zr(OH)_{3.64}Cl_{0.36}$ ($p_H = 3.62$, ber. für die B. von $Zr(OH)_4$ 3.15) (3.6 ccm der $NaC_2H_3O_2$-Lsg. unangegriffen), während bei größeren Mengen $NaC_2H_3O_2$ (H'-Konz. über 10^{-2}; gef. p_H = ber., z. B. 4.34 für 60 ccm) das an $Zr(OH)_4$ gebundene Chlorid mit $NaC_2H_3O_2$ reagiert. Die klare Lsg. enthält augenscheinlich kolloides $Zr(OH)_4$, wohl weil die bei der Rk. frei werdende Essigsäure (3.64 Mol.) etwas lösend wirkt. Beim Kochen tritt langsam Zers. auf. In der Lsg. entsteht von 1.2 Aeq. 0.1 n. NaOH ab ein Nd. BRITTON (270).

Zu S. 21, Z. 3 v. o. hinter Ruer. — Viele dieser Angaben schon bei WEIBULL (I, 69).

Zu S. 21, Ende des 1. Absatzes. — Setzt man zu 100 ccm 0.01 mol. $ZrCl_4$-Lsg. allmählich 0.1 n. $Na_2C_2O_4$, so erscheint bei 10 ccm [1 Aeq.] ein gallertartiger Nd. von basischem Oxalat, weil die H'-Ionen der zweiten Dissoziationsstufen der Oxalsäure mit $Zr(OH)_4$ nicht reagieren können. Er nimmt bis 40 ccm zu (bei 20 ccm Zus. $Zr(OH)_{2.69}(C_2O_4)_{0.69}$, aq.) und beginnt sich dann zu lösen. Die

bei 50 ccm klare Fl., die wahrscheinlich kolloides $Zr(OH)_4$ enthält, trübt sich nur, mit 40 ccm 0.1 n. NaOH beim Kochen sodaß $Zr^{····}$-Ionen anscheinend abwesend (oder nahezu) sind. Während der ganzen Rk. herrscht hohe H·-Konz. (p_H bei 60 ccm = 2.32, bei 80 = 3.10, bei 100 = 3.64). $Zr(SO_4)_2$ wird durch $Na_2C_2O_4$ nicht gefällt. Die klare Lsg. gibt mit etwas Elektrolyt (Alkalichlorid oder -nitrat) einen Nd. BRITTON (276). — Fumarsäure gibt in der Lsg. von $Zr(NO_3)_4$ in 40%ig. A. beim Erhitzen eine quantitative Fällung. FL. J. METZGER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 910).

Zu S. 21, Z. 4 bis 9 im 2. Absatz. — 0.1 n. $Na_2C_4H_4O_6$ fällt aus 100 ccm 0.01 mol. $ZrCl_4$ von 10 ccm (p_H = 1.66) ab gallertartiges basisches Tartrat, das sich von 30 ccm ab löst. Die Lsg. wird durchsichtig bei 40, klar bei 42.5 ccm. Der Nd. durch 10 ccm $Na_2C_4H_4O_6$ löst sich in 0.1 n. NaOH nicht, der durch 20 und 30 ccm entstehende in 25 und 14 ccm NaOH. Der durch Weinsäure fallende Nd. löst sich erst bei viel größerm Übsch. als bei Verw. von $Na_2C_4H_4O_6$. Z. B. sind 150 ccm 0.1 n. $H_2C_4H_4O_6$ für Fällen und Lösen nötig gegenüber 40 ccm 0.1 n. $Na_2C_4H_4O_6$. Der Nd. löst sich leicht in 0.1 n. NaOH, vielleicht durch das entstehende $Na_2C_4H_4O_6$. BRITTON (285). [Vgl. a. S. 749.] Sd. 0.1 n. NaOH zers. sehr wenig. $NaHC_4H_4O_6$ löst weniger als $Na_2C_4H_4O_6$, mehr als Weinsäure. Die Grenzkonz. des $Na_2C_4H_4O_6$, die das Fällen von $ZrCl_4$ durch NaOH verhindert, scheint etwa 1 mol. zu sein. Bei dieser Konz. entsteht ein Nd., löst sich aber in NaOH, und zwar, ehe die Fl. alkal. wird. BRITTON (288). — Citronensäure fällt aus $ZrOCl_2$ (0.1 n. Lsgg.) normales Zirkonylcitrat $(ZrO)_3(C_6H_5O_7)_2$, aus gekochter Lsg. basisches $3ZrO(OH)_2,(ZrO)_3(C_6H_5O_7)_2$. F. P. VENABLE u. R. A. LINEBERRY (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1708). Das von HARRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 871) angeblich erhaltene NH_4- und ein K-Doppelsalz bestehen nicht. VENABLE u. LINNEBERRY. — Salicylate (des NH_4 und Na) geben in sd. fast neutraler $Zr(NO_3)_4$-Lsg. einen Nd., unl. im Überschuß. (Unterschied von Ti.) M. DITTRICH u. S. FREUND (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1907) 344).

Zu S. 21, Z. 9 v. u. im 2. Absatz. — Pikrinsäure fällt aus annähernd neutraler Lsg. vollständig einen orangegelben voluminösen schleimigen Nd. (Unterschied von Th), der sich beim Kochen gut absetzt, ll. in Mineralsäuren, beim Verglühen explosiv. SUNG SZE BIU (*Verss. z. anal. Best. von Zr u. Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Hdschr. ohne Jahr], *Berlin* **1923** [?], 39); M. SPETER (*Metallbörse* **16**, (1926) 1449). Der Nd. besteht [vgl. S. 673], wenn man verd. neutrale (oder schwach saure) $ZrOCl_2$-Lsg. zu gepulverter Pikrinsäure setzt, aus mkr. Nadeln. Sein Gehalt an Zr nimmt mit der Konz. der Lsg. ab. Längeres Waschen hinterläßt ZrO_2,aq. F. STEIDLER (*Mikrochem.* **2**, (1924) 131). — m-Nitrobenzoesäure liefert eine weiße Trübung und einen Nd., der beim Erhitzen zunimmt. A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 787). — Alizarinsulfonsäure gibt in stark saurer Lsg. rotviolette Färbung, die durch wenig Fl′ hellgelb wird. Fe^{III} muß red. werden, Th abwesend sein. Ti, Ce, Er, Mn, Y, Al stören nicht. Die spez. Färbung geben auch Oxyanthrachinone mit OH in 1,2 Stellung in alkal. Lsg., so Alizarin, Purpurin, Rufigallussäure und Alizarinblau-S. Abweichend verhalten sich Chinizarin, Purpuroxanthin und Hystazarin. J. H. DE BOER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **44**, (1925) 1071). — Viele org. P-Säuren geben (meist unl.) Ndd. Phenylarsonsäure $[C_6H_5AsO(OH)_2]$ fällt [vgl. S. 684] zum Unterschiede von allen andern Metallen $ZrOCl_2$, auch in Ggw. von 10% H_2SO_4 oder HCl, quantitativ. A. C. RICE, H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 895).

Gallustinktur gibt eine Farbrk. K. HARTMANN (*Book of Science* **1838**) bei B. JOLLES (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 291). Gallussäure, Tannin, Pyrogallol färben reine Zr-Verbb. nicht. KASERER (291). Dagegen färbt Pyrogallolaldehyd Zr-Lsgg. leuchtend gelb. HNO_3, H_2SO_4 und HCl entfärben, ohne zu trüben. H. KASERER (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 170). — β-Nitroso-α-naphthol gibt in alk. Lsg. kräftig rote unl. Komplexsalze $ZrO[C_{10}H_6O_2N]_2$, l. in Chloroform blutrot; aus HCl-haltiger Lsg. Fällung erst nach Zusatz von $NaC_2H_3O_2$. H_2SO_4 stört die Rk. [S. 672] sehr, konz. HCl fast nicht. Empfindlichkeit in 33%ig. HCl 0.0001 g ZrO_2/ccm, in W. 0.00005 g ZrO_2/ccm. α-Nitroso-β-naphthol liefert in alkal. Lsg. grünlichgelbe unl. Komplexsalze. I. BELLUCCI u. G. SAVOIA (*Atti 1. Congr. Nat. Chim.* **1923**, 483; *C.-B.* **1924**, I 2531). — Das NH_4-Salz des Nitrosophenylhydroxylamins (Cupferron) fällt quantitativ, E. M. HAYDEN jr. u. W. M. THORNTON jr. (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 38, (1914) 151), J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2358); in wss. Lsg. die Weinsäure enthaltende H_2SO_4-Lsg. des Zr; ebenso Ti; Th, Ce und einige andere seltene Erdmetalle in wechselnden Mengen; die übrigen, sowie Al, Be, U und P nicht. G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1442). [S. a. S. 673.] — Urotropin fällt aus $ZrCl_4$-Lsg. Flocken, l. in verd. HCl. R. VIVARIO u. M. WAGENAAR (*Pharm. Weekbl.* **54**, (1917) 157). — Kurkumapapier wird durch die nicht zu saure Lsg. von $Zr(OH)_4$ in HCl tief orangerot [Vgl. S. 672]. Salze seltener Erd- und Erdalkalimetalle, des Mn, Fe, Zn und Sn geben die Rk. (Empfindlichkeit 1 : 5000) nicht; Borsäure verdeckt sie. G. J. BRUSH (*J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 7). Die Färbung der natürlichen und künstlichen Fasern zeigt Pleochroismus dunkelhell in verschiedenem Grade. Sie ist am stärksten, wenn die Fasern normal zur Polarisationsebene liegen, blaß bei Drehung um 90°. STEIDLER.

Zu S. 21, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Die Trübung von $ZrCl_4$-Lsg., die durch NaOH bei 1.5 Aeq. eintritt ($p_H = 1.86$) wird durch Ggw. von Dextrose verzögert bis 3.85 Aeq. ($p_H = 5.22$; H'-Konz. 10^{-6}). In Lsg. ist ein Oxychlorid mit 3.11 bis 3.80 OH auf 0.89 bis 0.20 Cl. Die Trübung, die sehr schwach bei 38.5 ccm 0.1 n. NaOH in 100 ccm einer Lsg. eintritt, die für $ZrCl_4$ 0.01 mol., für Dextrose (9 g in 100 ccm) 0.5 mol. ist, wird bei 39.5 ccm ($p_H = 5.89$) zum Nd., der sich bei 40 ccm (4NaOH : $ZrCl_4$) zu lösen beginnt und bei 50 ccm eine klare Lsg. liefert. Diese entsteht bei der doppelten Menge Dextrose schneller und scheint eine komplexe Säure aus $Zr(OH)_4$ und Dextrose zu enthalten, die etwas stärker als Dextrose selbst ist. Borax und Na_2CO_3 verzögern die Fällung durch NaOH, bis etwas mehr als 3 Aeq. zugefügt sind. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 297).

Auf S. 21 ist hinter dem 2. Absatz einzufügen:

b) *Physiologisches Verhalten.* — Die Giftigkeit für Fische, Pflanzen und l. Fermente ist etwa die der Th-Salze [S. 104] und größer als die der seltenen Erdverbb. [S. 642]. Die für Aspergillus ist geringer als die der Th- und etwa gleich derjenigen der La-Verbb. A. HÉBERT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 690; **145**, (1907) 337; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 1299; [4] **1**, (1907) 1026). Mikroben werden in ihrem Verhalten mehr oder weniger beeinflußt. P. G. PATERNOSTO (*Rev. Facultad Cienc. Quím. Univ. de la Plata* **2**, (1924) II, 51; *C.-B.* **1926**, II, 1958).

III. Zirkoniumperoxyde. A. *Die Verbindungen für sich.* — So lies auf S. 21, Z. 1 des 3. Absatzes und füge an: — Doch wird $ZrO_3,3H_2O$ bei 100° wasserfrei. G. H. BAILEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 81 [III]).

a) Zr_2O_5,nH_2O(?). — Zu S. 21, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — Auch G. H. BAILEY (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 481).

b) ZrO_3,nH_2O. — Zu S. 21, Z. 1 im letzten Absatz. — B.-Wärme aus Zr (durch schm. Na_2O_2) 416 cal./g. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **27**, (1909) 393).

Zu S. 21, Z. 2 im letzten Absatz. — Auch P. T. CLEVE (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42**, (1885) Nr. 1, 11).

Zu S. 21, Z. 4 im letzten Absatz. — Zusatz von NH_3, besonders im Übsch., ist nicht zu empfehlen. BAILEY (III).

Zu S. 21, Z. 5 im letzten Absatz. — Der mehrere Wochen über P_2O_5 getrocknete Nd. ist $ZrO_3,3H_2O$. BAILEY (III).

Auf S. 22 ist vor „Zirkonium und Stickstoff“ einzuschalten:

B. *Perzirkonate.* — Aus den Lsgg. von $Zr(OH)_4$ oder $ZrO(H_2PO_4)_2$ in Alkalilauge und H_2O_2 durch A. — Die Lsg. scheidet beim Erhitzen schnell dichtes ZrO_2,aq. ab. J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 86).

Zirkonium und Stickstoff.

A. *Zirkonium und Stickstoff allein.* A^1. *Zirkoniumazid* (?). — So lies auf S. 22 im Anfang von Abschnitt A., lasse dessen 1. Absatz folgen und fahre fort:

A^2. *Zirkoniumnitride.* a) *Allgemeines und von unbestimmter Zusammensetzung.* α) *Allgemeines.* — Wahrscheinlich besteht nur Zr_3N_4 [als bestimmte Verb.]. P. BRUÈRE u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **167** (1918) 203); CHAUVENET (IX, 67).

β) *Verbindungen unbestimmter Zusammensetzungen.* — Es folgt der Abschnitt A, a) von S. 22 mit den Ergänzungen an folgenden Stellen: — 1. N und NH_3 reagieren nicht mit Zr, das im el. Lichtbogen abschm. E. NEUMANN (*Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1909**, 23); L. WEISS u. E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 265). — 2. Auch E. WEDEKIND (*Ber.* **43**, (1910) 296). — 3^a. Setzt man zu geschm. Stahl mehr Zr (in Form von Zr-Si), als zur Aufnahme und Verschlackung des N nötig ist, so bilden sich wenige gelbe kubische Kriställchen von Zirkoniumnitrid. F. M. BECKET (*Ir. Age* **111**, (1923) 1322). — 5. So entsteht Zr_2N_3. MATTHEWS (845). — 7. Glüht man einen W-Faden in einem Gemenge von H und dem Dampf von mehrfach sublimiertem $ZrCl_4$ [s. a. ZrN], so bedeckt er sich mit einer silberähnlichen etwas gelblichen Schicht von Zirkoniumnitrid, wenn der H in einem Gefäß mit Absorptionskohle nicht mit fl. N, sondern mit fl. O gekühlt wurde, also nicht vollständig von N befreit worden ist. VAN ARKEL u. DE BOER (347). — 8. Techn. aus Luft-N dargestelltes wird durch nicht zu große Mengen oder vorsichtige Anw. von Säuren oder Oxyd.-Mitteln gereinigt. BAD. ANILIN- & SODA-FABR. (*D. R.-P.* 237436, 10. 7. 1909).

Die einzelnen Verbindungen bringe in folgender Anordnung:

b) Zr_3N_2. — 1. Man erhitzt frisch getrocknetes und entgastes pulveriges Zr im N-Strom 1 Stde. auf 1050° bis 1080° und entfernt die grauweiße Schicht. Zunahme des Gew. 9.31 und 9.06 % (ber. 9.34). — 2. Aus Zr und NH_3 bei 1000°. Zunahme des Gew. 9.92 %. — 3. Aus ZrH_2 und N bei 1050°. Es entstehen auch 2.3 % NH_3. — Gelbes bis olivengrünes Pulver; u. Mk. tombakfarben, metallglänzend, kristsch. $D.^{15}$ 6.75. Pastillen aus gepreßtem leiten el., geraten (125 Volt, 10 Amp. bei 1.2 cm Länge und 0.5 cm Dm.) schnell in starkes Glühen und zerfallen unter B. einer grauweißen Asche. — Bis 1100° kein meßbarer Dissoziationsdruck (entgegen ZrH_2). H spaltet erst bei 1050° etwas N als NH_3 ab. O und Cl wirken bei höherer Temp. und längerem Erhitzen als auf Zr. — Geschm. Alkalihydroxyd und Na_2CO_3 schließen unvollständig auf. Wss. Alkalien greifen nicht an. Säuren wirken wie auf Zr; ll. in HFl; h. konz. H_2SO_4 löst unvollständig, spaltet aber nach Zugabe von etwas HFl sämtlichen N als NH_3 ab. — Gef. nach (1) nach Abzug des Oxyds 90.72

(90.73)% Zr, 9,43 (9.24) N (ber. 90.66, 9.34); nach (2) 9.59 N. E. WEDEKIND (*Ann.* **395**, (1913) 177, 180).

c) ZrN. — 1. Am glühenden Zr-Stab durch N. Tritt z. B. bei der Darst. von Zr aus ZrJ_4 [S. 656] langsam Luft in das Gefäß, so wird ihr O durch das ZrJ_4 verbraucht, und der übrig bleibende N erzeugt einen Stab aus ZrN. J. H. de BOER u. J. D. FAST (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 7). — 2. Man erhitzt ZrO_2 (fast rein) im Gemisch mit der zur Red. nötigen Menge ausgeglühtem Kienruß 2 Stdn. im N-Strom auf 1300° im Kohleschiffchen. Ausbeute 71.4 %; verunreinigt mit 7 bis 10% in H_2SO_4 Unl. (Hf_2O_3? u. a.). L. SITTIG (*Dissert., Berlin* **1922**) [nicht gedruckt]; E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 301 [I]). [S. a. WEDEKIND, Verf. 2. unter a).] — 3. Aus einem Gemenge von $ZrCl_4$-Dampf, H und etwas N unter Vermittlung eines glühenden sehr dünnen W-Fadens. Hat dieser 40 μ und läßt man durch sehr langes Glühen die ZrN-Schicht bis 3 mm anwachsen, so sind im ZrN nur noch 0.43% W. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 347). [Vgl. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 286).] [S. a. die Vers.-Anordnung bei Zr, S. 656]

Nach (2) hell gelbbraunes Pulver, zuweilen (besonders bei Verw. von dichtem ZrO_2) von goldgelben Kristallen durchsetzt, FRIEDERICH u. SITTIG (I, 302); nach (3) silberähnlich, etwas gelb, sehr hart. VAN ARKEL u. DE BOER (348). Kristalle regulär, flächenzentriert, vom Typus des NaCl. Kantenlänge des Elementarwürfels 4.63 [4.59, VAN ARKEL]; 4 Mol. in der Elementarzelle. K. BECKER u. F. EBERT (*Z. Phys.* **31**, (1925) 268); auch bei FRIEDERICH u. SITTIG (I, 319); A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 286). — D. 6.93 (rein), FRIEDERICH u. SITTIG (I, 302); Mol.-Vol. 13.9. VAN ARKEL. — Härte des geschm. 8 bis 9. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 302). — Schm. (Gehalt von 15% Oxyd) bei etwa 3200° abs. ohne Abgabe von N. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 302). Der Schmp. verhält sich zu dem des NaFl, das denselben Abstand der At. im Gitter hat wie 3 : 1. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 254). [Abhängigkeit vom Mol.-Vol. (Ordnungszahl) *a. a. O.*, 257.] Verdampft von den Drähten einer W-Vakuumlampe (bei 1 Watt für 1 Kerze) vollständig in einigen Min., bei Lampen mit N-Füllung nicht. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 304). — Leitet metallisch, VAN ARKEL; pulveriges sehr gut. Spez. Widerstand des geschm. bei Zimmertemp. $10^4\sigma = 1.6$ Ohm, beim Schmp. 3.2. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 302). — W. zers. geschm. Riecht an feuchter Luft nach NH_3; beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kochen mit KOH werden größere Mengen entwickelt. Unl. in HNO_3, langsam l. in HCl und verd. H_2SO_4, schnell in konz. H_2SO_4. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 302). — Gef. nach (2) 79.4% Zr, 12.3 N, 7.5 Unl. in H_2SO_4, Summe 99.1. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 301).

d) Zr_3N_4. — Aus $Zr(NH)_2$, $Zr(NH_2)_4$ oder $ZrCl_4,4NH_3$ gegen 350°. — Grauweiß. W. löst und verändert nicht. Schm. KOH entw. NH_3 und führt in ZrO_2 über. — [S. a. unter f).] — Gef. 82.75% Zr, 16.82 N (ber. 82.9, 17.1). BRUÈRE u. CHAUVENET (202); CHAUVENET (IX, 66).

e) Zr_2N_3 [?]. — Zu S. 22, Z. 3 im Abschnitt A, b). — Entsteht nach $ZrCl_4,4NH_3$ [S. 32]. MATTHEWS (844). Erhitzen von $ZrCl_4$ in trockenem N (350° bis 650°) liefert Zr_3N_4. BRUÈRE u. CHAUVENET (202).

Zu S. 22, Ende von Darst. 2. im Abschnitt A, b). — Mg_3N_2 wirkt wohl als N-Überträger. WEDEKIND (II, 177, Fußnote 4).

f) Zr_3N_8 [?]. — Hier hinter lies auf S. 22 in der vorletzten Zeile: — Durch allmähliches Erhitzen von $ZrCl_2,8NH_3$ auf Rotglut, nachdem vorher die Luft durch einen kräftigen Strom CO_2 aus dem Rohr getrieben und dann durch

dieses 2 Stdn. lang N geleitet worden ist. MATTHEWS (843). So wurde vielleicht $Zr(NH)_2$ im Gemenge mit wenig $Zr(NH_2)_4$ erhalten. Erhitzen von $ZrCl_4,8NH_3$ in trocknem N (350° bis 650°) liefert Zr_3N_4. BRUÈRE u. CHAUVENET (202, 203); CHAUVENET (IX, 67).

B. *Zirkonium, Stickstoff und Wasserstoff.* — So lies auf S. 23 im 2. Absatz und fahre fort:

a) *Zirkoniumimid.* $Zr(NH)_2$. — Aus $Zr(NH_2)_4$ zwischen 250° und 350° wenig neben Zr_3N_4. BRUÈRE u. CHAUVENET (202).

b) *Zirkoniumamid.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Nun folgt der 2. Absatz von S. 23 und dann:

β) $Zr(NH_2)_4$. — Aus $ZrCl_4,4NH_3$ bei 225° bis 250° (in H- sowohl wie in NH_3-Atm.). BRUÈRE u. CHAUVENET (202); CHAUVENET (IX, 66).

C. *Zirkoniumnitrate.* C[1]. *Allgemeines.* — So lies auf S. 23, Z. 1 im 3. Absatz und fahre gleich fort: — Alle Darstt. ergeben Zirkonylnitrate, sodaß $Zr(NO_3)_4$ wohl nicht besteht. E. CHAUVENET u. L. NICOLLE (*Compt. rend.* **166**, (1918) 782); CHAUVENET (IX, 77).

C[2]. *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen die Angaben auf S. 23 mit den Ergänzungen:

a) *Basische.* a[1]) *Allgemeines und Verschiedenes.* — So lies auf S. 23, Z. 1 im 3. Absatz und fahre gleich fort: — Die Verbb. sind *Zirkonylnitrate.* Aus dem normalen $(ZrO)(NO_3)_2$ entstehen beim Erhitzen basische $xZrO_2,ZrO(NO_3)_2$ (x = 2, 7, 10). CHAUVENET u. NICOLLE (782, 823); CHAUVENET (IX, 78, 79). — Nun folgen der Abschnitt C, a, α) von S. 23 und mit den Ergänzungen die andern mit geändertem Vorzeichen.

a[2]) $11ZrO_2,N_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $10ZrO_2,(ZrO)(NO_3)_2,4H_2O$. — Aus a[8], β[3]) an der Luft bei 250°. CHAUVENET u. NICOLLE (823); CHAUVENET (IX, 79).

a[3]) $8ZrO_2,N_2O_5,5H_2O$. *Bzw.* $7ZrO_2,(ZrO)(NO_3)_2,5H_2O$. — Aus a[8], β[3]) an der Luft bei 215°. CHAUVENET u. NICOLLE; CHAUVENET.

a[4]) $3ZrO_2,N_2O_5,4H_2O$. *Bzw.* $2ZrO_2,(ZrO)(NO_3)_2,4H_2O$. — Aus a[8], β[3]) an der Luft bei 150°. CHAUVENET u. NICOLLE; CHAUVENET.

a[5]) $2ZrO_2,N_2O_5,xH_2O$. *Bzw.* $ZrO_2,(ZrO)(NO_3)_2,xH_2O$. — Hierzu die Verbb. C, a, β) von S. 23. — Mit unbestimmtem H_2O-Gehalt durch Hydrolyse von a[8], β[3]) als Nd. CHAUVENET u. NICOLLE (821, Fußnote); CHAUVENET (IX, 85).

a[6]) $3ZrO_2,2N_2O_5$(?). — Es folgt Verb. C, a, γ) von S. 23.

a[7]) $4ZrO_2,3N_2O_5,7H_2O$. *Bzw.* $ZrO_2,3(ZrO)(NO_3)_2,7H_2O$. — Aus a[8], β[3]) an der Luft bei 110° oder im mit nitrosen Dämpfen beladenen CO_2-Strom von 120° ab. CHAUVENET u. NICOLLE (823); CHAUVENET (IX, 79).

a[8]) ZrO_2,N_2O_5,xH_2O. *Bzw.* $(ZrO)(NO_3)_2,xH_2O$. *Normales Zirkonylnitrat.* α) *Wasserfrei* (?) — Hierzu die Angaben von HERMANN unter C, a, δ) auf S. 23. — β) läßt sich auch bei möglichst niedriger Temp. im mit nitrosen Dämpfen gesättigten CO_2-Strom nicht entwässern, ohne daß N_2O_5 abgespalten wird. CHAUVENET u. NICOLLE (782); CHAUVENET (IX, 78).

β) *Wasserhaltig.* β[1]) *Allgemeines.* — Bestimmt man die Bindungswärmen von H_2O an $(ZrO)(NO_3)_2,2H_2O$, so ergibt die Kurve einen Knickpunkt nur für $(ZrO)(NO_3)_2$, 3½ H_2O. CHAUVENET u. NICOLLE; CHAUVENET.

β[2]) *Mit 1 Mol. H_2O* (?). — S. die Angaben von PAJKULL unter C, a, δ) auf S. 23 und vorher β[1]).

β³) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Hierzu die Angaben unter C, a, ε) auf S. 23 und folgendes: — Aus der fast sirupdicken Lsg. von ZrO_2,aq. in HNO_3 durch Eindampfen bei niedriger Temp. im mit nitrosen Dämpfen beladenen CO_2-Strom. CHAUVENET. Durch Eindunsten von $Zr(NO_3)_4$-Lsg. bis 75°. [Die so dargestellte Verb. ist analysiert, nach Trocknen über H_2SO_4.] WEIBULL (I, 46). — Kristsch. Beständig an der Luft und in trockner Leere. Raucht an der Luft nicht, wenn keine freie HNO_3 anhaftet. CHAUVENET u. NICOLLE (782); CHAUVENET (IX, 77). Nicht hygroskopisch. Zers. sich beim Trocknen allmählich. WEIBULL. Zers. sich in nitroser Atm. von 120° ab zu a⁷), an der Luft von 110° ab nacheinander zu a⁷), a⁴), a³), a²), von 300° ab zu ZrO_2. CHAUVENET u. NICOLLE (823); CHAUVENET (IX, 79). — Ll. in W. und Alkohol. WEIBULL. W. löst leicht und hydrolysiert gleich danach. Dabei verändert eine 0.01 n. Lsg. die Leitfähigkeit (λ) bei 29.5° von 505 nach mehreren Tagen auf 600, auf welchem Punkte sie mehrere Monate stehen bleibt, und scheidet langsam Verb. a⁵) ab, die unverändert bleibt, sodaß anscheinend die Hydrolyse beendet ist. Neutralisiert man die frei werdende HNO_3 mit NaOH und verfolgt die Neutralisation durch Widerstandsmessungen, so ergibt sich an den beiden Knickpunkten der Kurve die B. von $(ZrO)NO_3$ und ZrO_2. Nach der ersten Rk. scheint die Verb. in Lsg. die Konstitution $[Zr(OH)_3NO_3]HNO_3$ zu haben. Entsprechend folgt aus der Gefrierpunktserniedrigung das Mol.-Gew. 92.9 (ber. 266.6). CHAUVENET u. NICOLLE (821); CHAUVENET (IX, 84). — Die wss. Lsg. nimmt beim Digerieren ZrO_2,aq. auf. WEIBULL.

β⁴) *Mit 3½ Mol. H_2O.* — Bildet sich bei 0°. — Beständig bis 10°. Verwittert bei gewöhnlicher Temp. schnell zu β³). CHAUVENET u. NICOLLE (782); CHAUVENET (IX, 78).

b) *Normales* (?). $Zr(NO_3)_4,xH_2O$ (?). — Richtiger wohl $(ZrO)H_2(NO_3)_4$, x—1 H_2O. — So lies auf S. 23, Z. 1 des letzten Absatzes und fahre fort:

α) *Wasserfrei.* — Aus γ) über 80- bis 97%ig. H_2SO_4. Die trüben Kristalle nehmen über weniger konz. H_2SO_4 das H_2O langsam wieder auf. Gef. Gew.-Verl. 20.95, 21.02, 21.02%; d. h. 4.90, 4.98, 4.98 Mol. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 105, 107, 132).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus γ) über 40- bis 70%ig. H_2SO_4. — Gef. Gew.-Verl. 12.88, 12.86, 12.69, 12.83%; d. h. 3.06, 3.05, 3.01, 3.04 Mol. LÖWENSTEIN (105, 106).

γ) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Nun folgt der letzte Absatz von S. 23 mit den Ergänzungen:

Zu S. 23, Z. 7 v. u. — Die Verb. entsteht weder beim Eindampfen in trockner Leere noch in niedriger Temp. unter Überleiten nitroser Dämpfe. CHAUVENET u. NICOLLE (782); CHAUVENET (IX, 77).

Zu S. 23, Z. 5 v. u. — Verliert bei 140° etwas, bei 220° mehr H_2O; bei 350° bis 400° zers. O. RUFF u. J. MOCZALA (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 209).

Zu S. 23, Z. 4 v. u. — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.211$ (-0.232), Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.070$ (-0.073) (Feldstärke rd. 10000 (cgs); die ersten Zahlen bei 18° für 1289 g/l, die in Klammern bei 16° für 1354 g/l). ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 241; *Monatsh.* **20**, (1899) 793).

Zu S. 23, Z. 3 v. u. — Zerfließt über 10- und 20%ig. H_2SO_4, verliert über stärkerer konz. H_2O. [S. unter α) und β) 7]. LÖWENSTEIN (105). [S. a. S. 592.]

Zu S. 23, Ende. — Die $^1/_{200}$ bis $^1/_{4000}$ n. Lsgg. [Leitfähigkeiten im Original] erfahren zeitliche Hydrolyse, bleiben aber trotz weit fortschreitender wasserhell und klar, zeigen im Ultramikroskop mehr oder minder starke Aufhellung des Gesichtsfeldes, aber keine Auflösung, geben schön den Tyndalleffekt. Vollständiger Zerfall in $Zr(OH)_4$ und HNO_3 scheint nur bei den $^1/_{4000}$ n. einzutreten. Zusatz von K_2SO_4 bewirkt Auflösung im Ultramikroskop. Die beschleunigte zeitliche Hydrolyse verringert die hohe Dispersität fortschreitend unter gleichzeitigem Größerwerden der Teilchen. $^1/_{800}$ n. Lsg. mit $^1/_{800}$ n. K_2SO_4 wird schon nach wenigen Min., mit $^1/_{2000}$ n. K_2SO_4 nach 3 Stdn. milchig. C. L. Wagner (*Monatsh.* **34**, (1913) 942).

Zu S. 24, Ende des 1. Absatzes. — Gef. 21.39% H_2O (ber. 21.04). Löwenstein (105). — An Verunreinigungen sind Al, Ba, B, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Pb, Si spektroskopisch nachweisbar. W. Vahle (*Z. wiss. Phot.* **18**, (1918) 84).

Auf S. 24 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

D. *Zirkonylnitrat-Ammoniak.* $ZrO(NO_3)_2,2NH_3,2H_2O$. — Aus $ZrO(NO_3)_2$, $2H_2O$ durch NH_3-Gas. — Weißes Pulver. Luftbeständig. L. in Säuren. W. verwandelt in ZrO_2, aq. — Gef. 30.76% Zr, 41.54 NO_3, 10.79 NH_3 (ber. 30.13, 41.24, 11.32). A. Kolb (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 146).

Zirkonium und Schwefel.

I. Zirkoniumsulfide. ZrS_2 und *Verbb. von zweifelhafter Zus.* — Zu S. 24, Z. 3 im Abschnitt I (Verf. 1.). — Vereinigung von amorphem Zr mit S beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Das Prod. enthält auch ZrO_2 und gegebenenfalls ZrOS. E. Wedekind mit S. J. Lewis (*Ann.* **395** (1913) 188). Zr kann 10% S in fester Lsg. aufnehmen. Das in S-haltigem Stahl durch Zusatz von Zr gebildete Sulfid ist bei der Walztemp. des Stahls plastisch. A. L. Feild (*Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* **1924**, Nr. 1306, 1). Der S im geschm. Stahl bildet zu je 0.1 T. mit je 1 T. Zr, der im Überschuß über 0.15% ist, eine in Säuren unl. Verb. F. M. Becket (*Am. Electrochem. Soc.*; *Ir. Age* **111**, (1923) 1322).

Zu S. 24, Z. 6 im Abschnitt I. — 4. Aus $ZrCl_4$-Dampf, H und etwas H_2S unter Vermittlung eines glühenden W-Drahts wie ZrN [S. 707]. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 348).

Zu S. 24, Z. 7 im Abschnitt I. — Nach (4) dunkelviolett, weich, van Arkel u. de Boer; krist. hexagonal, Kantenlänge a = 3.68 Å, c : a = 1.59. Mol.-Vol. 41.6. A. E. van Arkel (*Physica* **4**, (1924) 286). Die Kristalle gehören zum Typus der Schichtengitter (in ziemlich großen Abständen parallel gelagerter Pakete, in denen zu jeder Seite einer Schicht wenig polarisierbarer Ionen eine Schicht stark polarisierbarer liegt). F. Hund (*Z. Phys.* **14**, (1925) 833).

Zu S. 24, Z. 3 v. u. im Abschnitt I. — HNO_3 und HFl lösen. Wedekind mit Lewis.

III. Zirkoniumsulfite. *A. Basische.* — Zu S. 24, Ende von Abschnitt III, A. — Der Zus. $ZrO(OH)_2,(ZrO)SO_3,nH_2O$ entsprechen die Ndd., die durch Na_2SO_3 aus $ZrOCl_2$ und durch wss. SO_2 aus $ZrO(OH)Cl,nH_2O$ fallen. Auf die wasserfreie Verb. bezogen, gef. in ersterem nach Waschen mit k. W. 79.34% ZrO_2, 20.66 SO_3, in letzterm nach schnellem Filtrieren 80.03, 19.97 (ber. 79.15, 20.85). Kocht man im erstern Falle längere Zeit, so entsteht $5ZrO(OH)_2,2(ZrO)SO_3$; auch beim Kochen von $ZrOCl_2$-Lsg. mit $Na_2S_2O_3$ das basische Sulfit (mit 1 Mol. H_2O) (gef. nach dem Ausziehen des S mit CS_2 71.02% ZrO_2, 10.50 S; ber. 70.84, 9.34). Weibull (I, 62).

IV. Zirkoniumsulfate. IV^a. *Allgemeines.* — So lies auf S. 24, Z. 4 v. u. und fahre gleich fort: — Bestimmt man die spez. Geww. der verschiedensten Mischungen von ZrO_2 und H_2SO_4 nach dem Trocknen bei 200° (in Nitrobenzol, bezogen auf W.) gegen 2 Mol. H_2SO_4:

Mol. ZrO_2	0.25	0.50	1	1.25	1.50	1.75	2	2.25	2.40	2.50	2.60	2.80	3.0
$D.^{12.4}$	2.05	2.20	2.50	2.78	3.02	3.20	3.40	3.45	3.47	3.49	3.52	3.57	3.62

Mol. ZrO_2	3.50	4	5	6
$D.^{12.4}$	3.65	3.69	3.79	3.87,

so ergeben die Knickpunkte der Kurve das Bestehen von $Zr(SO_4)_2$; ZrO_2, $Zr(SO_4)_2$; $7ZrO_2$, $5Zr(SO_4)_2$; $5ZrO_2$, $3Zr(SO_4)_2$; $2ZrO_2$, $Zr(SO_4)_2$; $3ZrO_2$, $Zr(SO_4)_2$; dagegen nicht von $Zr(SO_4)_2$, H_2SO_4; ZrO_2, $2Zr(SO_4)_2$; $5ZrO_2$, $7Zr(SO_4)_2$; $4ZrO_2$, $3Zr(SO_4)_2$; $5ZrO_2$, $Zr(SO_4)_2$. Die sechs ersten Verbb. sind *Zirkonylsulfate*: $ZrO.SO_4,SO_3$; $ZrO.SO_4$; $ZrO_2(ZrOSO_4)_5$; $ZrO_2,(ZrO.SO_4)_3$; $ZrO_2(ZrO.SO_4)_2$; $ZrO_2,(ZrO.SO_4)$. E. Chauvenet (VI, 865; IX, 68). Die beständigste Verb. ist $ZrO_2,ZrO.SO_4$. Chauvenet (VII, 27; IX, 84). Jene Verbb. bestehen nicht. Die bei 200° getrockneten Prodd. waren nicht völlig wasserfrei. Für die wasserfreien ergibt $ZrO_2 : SO_3$ im Vergleich zu den D.D. eine gerade Linie. Sulfatlsg. enthält basisches Sulfat und freie H_2SO_4 etwa im Verhältnis $(1ZrO_2, {}^1/_2SO_3) : 1{}^1/_2H_2SO_4$. Anzeichen für B. von Zirkonylsulfat sind nicht vorhanden. H. Th. St. Britton (*J. Chem. Soc.* **127**, (1925) 2120). [S. a. S. 702.] Die Verbb. mit mehr als 1 Mol. SO_3 auf 1 Mol. ZrO_2 sind wohl meist *Zirkoniumschwefelsäuren.* [Hierher auch die Bemerkungen von S. 26, 2. Absatz v. u.]

IV^b. *Besondere Angaben.* A. *Basische Zirkonium- oder bas. u. norm. Zirkonylsulfate.* A.[1] *Allgemeines und von unbestimmter Zusammensetzung.* — So lies auf S. 24, Z. 3 v. u. und fahre fort: — Die Verbb. haben trotz ihrer kristsch. Form im wesentlichen kolloide Eigenschaften wegen der durch die mangelnde Diffusionsfähigkeit sehr wahrscheinlich gemachten hohen Mol.-Geww. O. Hauser u. H. Herzfeld (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 3 [II]). [S. a. unter IV., A.[2]] — Die gummiartige M., die beim Einengen einer mit $Zr(OH)_4$ gesättigten $Zr(SO_4)_2$-Lsg. auf dem Wssb. hinterbleibt, hat keine bestimmte Zus. (durch Glühen gef. 3.1 $ZrO_2 : 1.9$ SO_3) und keinen bestimmten H_2O-Gehalt. Zerfließt über höchstens 25 %ig. H_2SO_4, gibt über stärker konz. das H_2O allmählich ab. L. in W. E. Löwenstein (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 111). Aus der verd. Lsg. von natürlichem ZrO_2 fällt beim teilweisen Neutral. mit NH_3 das meiste Zr als basisches Sulfat, dessen Zus. (gef. 61.60, 63.23, 69.26 % ZrO_2; 12.49, 11.56, 10.04 SO_3) von der Verd. der Lsg., dem Säuregehalt bei der Fällung und wahrscheinlich von der Geschichte der Lsg. abhängt. Setzt man NH_3 zur Sulfatlsg., bis der Nd. eben bleibend wird, so enthält er z. B. 61.33 % ZrO_2 und 15.25 SO_3, während aus dem Filtrat weiteres NH_3 einen von der Zus. 66.00 ZrO_2, 9.84 SO_3 fällt. L. in konz. H_2SO_4, unl. in HCl. NH_3 zers. schnell in der Kälte zu käsigem, leicht filtrierbarem ZrO_2,aq., ll. in Säuren. E. H. Rodd (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 397). Zur Gewinnung von reinem basischen Sulfat [S. a. S. 683] aus rohem $Zr(OH)_4$ löst man es in verd. HCl, verdampft zur Krist., krist. aus HCl um, löst wieder und fügt H_2SO_4 oder ein Sulfat zu. The Imperial Trust for the Encouragement of Scientific and Industrial Research, R. T. Glazebrook, W. Rosenhain u. E. H. Rodd (*Engl. P.* 112973, 29. 1. 1917; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 181). Die schwach saure Lsg. scheidet bei 4tägigem Stehen unter häufigem Umrühren basisches Salz ab. W. N. Rich (*Am. P.* 1460766, 8. 9. 1919). [S. a. unter A[2], i.)] Körniges durch NaOH aus NaCl-haltiger $Zr(SO_4)_2$-Lsg. L. W. Ryan für Lindsay Light Co. (*Am. P.* 1540425, 23. 5. 1923).

A.[2] *Einzelne Verbindungen.* — Die Trennung in unl. und l. lasse fort und ordne folgendermaßen unter Änderung der Vorzeichen auf S. 24 und 25.

a) $7ZrO_2,2SO_3,5H_2O$,aq. *Bzw.* $5ZrO(OH)_2,2ZrO.SO_4$,aq. — Man kocht in Lsg. $Zr(SO_4)_2$ mit K_2SO_4 und wäscht den Nd. mit konz. K_2SO_4-Lsg., dann 3 Tage mit sd. W. — Gef. $ZrO_2 : SO_3 = 3.43 : 1$. Weibull (I, 58).

b) $3ZrO_2,SO_3,2(?)H_2O[?]$. *Bzw.* $5ZrO_2,Zr(SO_4)_2,2H_2O(?)$. *Oder* $2ZrO(OH)_2$, $ZrO.SO_4,nH_2O$. — Siehe dazu Berzelius und Hermann auf S. 45, sowie Weibull (I, 57). — Besteht nicht. Chauvenet (VI, 865; IX, 69). — Man versetzt die Lsg. von 30 g $Zr(SO_4)_24H_2O$ in 580 ccm k. W. mit 51 ccm NH_3, indem man es allmählich zugibt und jedesmal nach Erscheinen eines Nd. kocht, engt die klare Lsg. auf dem Wssb. bis zur Trübung ein, läßt 24 Stdn. im Exsikkator, filtriert die Gallerte ab, wäscht mit wenig nicht zu verd. A. und

trocknet auf Ton. Ausbeute 4 bis 5 g. Spätere Ndd. von ähnlicher Beschaffenheit enthalten NH_3. — Hornartig, durchscheinend. Ll. in k. W. — Gef. 74.97 % ZrO_2, 16.52 SO_3 (ber. 74.60, 16.25). Der Gehalt an H_2O schwankt anscheinend nach den Vers.-Bedingungen. O. Kulka (*Beiträge z. Kenntnis einiger Zirkoniumverbb., Dissert.*, Bern **1902**, 21).

c) $5ZrO_2,2SO_3,xH_2O$. *Bzw.* $Zr_5O_8(SO_4)_2,xH_2O$. — Vielleicht $ZrO_4(Zr_2O_2SO_4)_2$, xH_2O, mit $ZrO_4(ZrO_4)_4{}^{IV}$ als basischem Radikal. Rodd (402). — 1. Aus $Zr_5O_8Cl_4$-Lsg. durch a) wenig H_2SO_4 oder b) durch $(NH_4)_2SO_4$ (oder $MgSO_4$). Die Metallsulfate lösen den zuerst entstehenden Nd. wieder, bis die halbe dem Cl' aeq. Menge SO_4'' vorhanden ist, und fällen dann, vollständig bei aeq. Mengen SO_4'' gegen Cl'. E. H. Rodd (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 399). — 2. Man kocht die Lsg. von 6 g $ZrOCl_2,8H_2O$, wobei sie allmählich undurchsichtig wird, fügt nach 6 Stdn. 1 Aeq. verd. H_2SO_4 zu, läßt absetzen, filtriert, wäscht (schwierig) den jetzt schlammigen Nd. und trocknet an der Luft. 60 % des Zr, wahrscheinlich die im hydrolysierten $ZrOCl_2$ enthaltene Menge, werden gefällt. Der Rest wird beim Konz. als Sulfat erhalten. Rodd (403). — 3. Man versetzt unreine Chloridlsg. mit wss. SO_2 in kleinem Übsch., um Fe usw. zu red., kocht, dekantiert und trocknet an der Luft. E. S. Rossiter u. P. H. Sanders (*J. Soc. Chem. Ind.* **40**, (1921) 71). — Nicht kristsch.; nach (1) beim Glühen lockeres Pulver von ZrO_2, durch NH_3 zers. zu $Zr_5O_8(OH)_4$, l. in H_2SO_4; nach (2) hartes körniges ZrO_2, von NH_3 und H_2SO_4 nicht angegriffen. Rodd (403). Nach (3) l. in HCl zum Oxychlorid; bei 100° werden von 22.6 Mol. H_2O etwa 13 abgegeben; dann ll. in konz. H_2SO_4, wl. in HCl, durch NH_3 oder Na_2CO_3 zers. Rossiter u. Sanders. — Gef. nach (1, a) 56.33 (55.87) % ZrO_2, 15.09 (15.15) SO_3, also $ZrO_2 : SO_3 = 5 : 2.043$ (2.066); nach (1, b) 59.73, 15.68 (ber. für die Verb. mit $14H_2O$ 59.69, 15.65), $ZrO : SO_3 = 5 : 2.002$; nach (2) 59.34 ZrO_2, 15.73 SO_3, Rodd; nach (3) 51.92 ZrO_2, 13.53 SO_3, 34.53 H_2O. Rossiter u. Sanders.

d) $7ZrO_2,3SO_3,14H_2O$ [?]. — Man kocht unreine $ZrCl_4$-Lsg. mit H_2SO_4 (2 : 7 Mol.) und trocknet über H_2SO_4, D. 1.64. — Kristsch., gut filtrierbarer Nd. K. Leuchs (*D. R.-P.* 285344, 17. 3. 1914).

e) $2ZrO_2,SO_3,xH_2O$. *Bzw.* $ZrO_2(ZrO.SO_4),xH_2O$. — [S. a. Britton auf S. 702.]

α) *Wasserfrei.* — 1. Aus γ) bei 100°. Chauvenet (VI, 948; IX, 71). — 2. Man behandelt $7ZrO_2,6SO_3$,aq. mit k. W., bis das Filtrat mit NH_3 keinen Nd. mehr gibt, erhitzt auf dem Wssb., läßt $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ krist. und dampft die Mutterlauge stark ein. — Gummiartige M. — Gef. 74.90 % ZrO_2, 25.30 H_2O (ber. 75.22, 24.78). Weibull (I, 55).

β) *Mit 4 Mol.* H_2O. *Bzw.* $ZrO(OH)_2,ZrO.SO_4,3H_2O$. — So nach Weibull (I, 56). — Durch Fällen von $Zr(SO_4)_2$-Lsg. mit K_2SO_4 und Behandeln mit viel k. W. etwas K-haltig [s. S. 45]. Warren (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 361).

γ) *Mit 8 Mol.* H_2O. — 1. Durch Hydrolyse von $ZrO_2(ZrO.SO_4)_3$. Chauvenet (VI, 948; IX, 71). — 2. Beim Neutral. von 0.002 n. $ZrO.SO_4$ oder nach B. dieser Verb. beim Neutral. von 0.001 n. $ZrO.SO_4,SO_3$ mit NaOH von denselben Konzz. Chauvenet (VII, 26; IX, 83).

f) $5ZrO_2,3SO_3,13H_2O$. — Aus der 100 g ZrO_2 entsprechenden $ZrOCl_2$-Lsg. in 3 l W. durch Erhitzen mit 48 g H_2SO_4. [S. a. S. 683.] Pugh.

g) $8ZrO_2,5SO_3,19H_2O$, *Bzw.* $[Zr_4(OH)_{11}(SO_4)_2]_2SO_4,8H_2O$. — 1. Bildet sich als äußerstes kristsch. Prod. der Hydrolyse von $Zr(SO_4)_2$-Lsgg., im Gemenge mit mehr oder weniger $[Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_3],10H_2O$ bei der Dialyse. Verunreinigt häufig die Ndd., die K_2SO_4 usw. in $Zr(SO_4)_2$ erzeugt. — 2. Man wandelt 25 g $Zr(SO_4)_2$ in $2ZrO_2,3SO_3,5H_2O$ [Verf. unter b, γ) auf S. 25] um, gießt die Mutterlauge in 5 l W., läßt den bald fallenden Nd. 3 Tage stehen, wäscht dreimal mit W., dann mit A. und

A.-Ae. und trocknet 5 Stdn. in der Leere. — 3. Man fällt die Lsg. von 10 g $Zr(SO_4)_2$ in 50 ccm W. mit 250 ccm A., wäscht mit A., nimmt mit wenig w. W. auf, dialysiert im Kühne'schen Pergamentschlauch 2 bis 3 Tage, wäscht einmal mit W. und läßt 1 Tag über H_2SO_4 stehen. Beste Reindarst. — Charakteristische Sphärokristalle. Das Aussehen wird nicht geändert durch den H_2O-Gehalt, der ständig veränderlich ist, und durch sd. W., das weitgehend H_2SO_4 entzieht. HAUSER u. HERZFELD (II, 5).

		HAUSER u. HERZFELD. nach (2)	(3)
ZrO_2	51.14	51.00	51.22
SO_3	20.79	20.45	20.90
H_2O	28.07		
$8ZrO_2,5SO_3,19H_2O$	100.00		

Gef. in schärfer getrockneten Prodd.:

		HAUSER u. HERZFELD:		
ZrO_2	64.00	57.92	57.66	55.19
SO_3	25.47	23.25	22.74	22.22
$ZrO_2 : SO_3$	1.64	1.62	1.60	1.62 (ber. 1.60)

h) $3ZrO_2,2SO_3,xH_2O$. *Bzw.* $ZrO_2(ZrO.SO_4)_2,xH_2O$. — Der H_2O-Gehalt ist von der Art des Trocknens abhängig. O. HAUSER (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, (1907) 367). — [Die nach den unter α) auf S. 24 unten angegebenen [statt „Salzes b)" ist „Salzes B." zu lesen] Arbeitsweisen von BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 117) erhaltene Verb. weist natürlich H_2O auf. Siehe ε).]

α) *Wasserfrei.* — Aus δ) bei 100°. CHAUVENET (VI, 948; IX, 70).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* *Bzw.* $Zr(OH)_2,2ZrO.SO_4,3H_2O$. — Man kocht etwas H_2SO_4 enthaltende $ZrOCl_2$-Lsg., bis sie sich trübt, wäscht den sich unmittelbar darauf absetzenden fein verteilten Nd. frei von Cl′ und trocknet über H_2SO_4. — Der frisch gefällte Nd. löst sich in HCl, noch leichter in H_2SO_4, der getrocknete nur noch in H_2SO_4. — Gef. 62.04 (61.23) % ZrO_2, 26.52 SO_3 (ber. 61.00, 26.83). WEIBULL (I, 56).

γ) Mit 6 *Mol. H_2O.* — Man läßt $ZrCl_4$-Lsg. mit H_2SO_4 (am besten im Verhältnis $3Zr : 2H_2SO_4$) bei gewöhnlicher Temp. oder bei 40° stehen. — Mkr. Prismen. R. LEUCHS (*D. R.-P.* 295246, 1. 8. 1915).

δ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Aus $ZrOCl_2$-Lsg. verschiedener Konz. durch K_2SO_4 als Nd. CHAUVENET.

ε) *Mit 8½ Mol. H_2O.* — Man fällt die frische Lsg. von 12g$Zr(SO_4)_2$ in 20g mäßig w. W. mit 200 ccm abs. A. und — wäscht 1. auf dem Filter mit W., bis das ablaufende nicht mehr sauer reagiert — oder löst 2. vom Nd. 10g in 30 ccm sd. W., läßt erkalten, versetzt mit dem 20fachen Vol. W., filtriert den sofort fallenden weißen flockigen amorphen Nd., wäscht säurefrei und trocknet (wie nach 1.) an der Luft. — Gef. nach (1) 55.0 % ZrO_2, 23.05 SO_3, 21.95 H_2O; nach (2) 54.8, 23.2, 22.0 (ber. 54.0, 23.7, 22.3). HAUSER (366).

i) $4ZrO_2,3SO_3,xH_2O$. *Bzw.* $ZrO_2,(ZrO.SO_4)_3,xH_2O$. i¹) *Wasserfrei.* — 1. Aus i², δ) bei 100°. CHAUVENET. — 2. Aus i², ζ) bei 300°. — Weiße Kristall-M., anscheinend pseudomorph nach i², ζ). D. 4.1. — Gef. 67.10% ZrO_2, 32.85 SO_3 (ber. 67.13, 32.87). O. HAUSER u. H. HERZFELD (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 371, 375 [I]).

i²) *Wasserhaltig.* α) *Allgemeines.* — Über H_2SO_4 verschiedener Konz. (D. 1.256 bis 1.760) bestehen nur die Hydrate mit 15 und 7 Mol. H_2O, zwischen 105° und 115° das mit 5 Mol. H_2O. HAUSER u. HERZFELD (I, 373, 374),

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. *Bzw.* $Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_3$. — Aus ζ) bei 105° bis 115°. HAUSER u. HERZFELD (I, 374).

γ) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. *Bzw.* $Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_3,2H_2O$. — Aus ζ) über H_2SO_4, D. 1.760 oder 1.84 oder über P_2O_5. Gew.-Verlust über H_2SO_4 (1.84) 14.63% (8.12 Mol.), über P_2O_5 14.51 (8.06). Erwärmen vertreibt das H_2O, und zwar sehr allmählich, außer bei 105° bis 115°, wo das 5-Hydrat beständig ist; vollständig bei 300°. HAUSER u. HERZFELD (I, 371, 373).

δ) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Durch Hydrolyse der verd. Lsg. von $Zr(SO_4)_2$, schneller von $ZrO.SO_4$. CHAUVENET (VI, 948; IX, 71). — W. führt ohne zu lösen in $ZrO_2,ZrO.SO_4$ über. CHAUVENET (VII, 27; IX, 84).

ε) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Nach (7) auf S. 682 aus Zirkit, bei 112° getrocknet. — Gef. 54.0% ZrO_2, 26.95 SO_3. MARDEN u. RICH (II, 57).

ζ) *Mit* 15 *oder* 14 *Mol.* H_2O. — Mit 14 Mol. H_2O. HAUSER. 15 Mol. H_2O in der lufttrockenen Verb., die über sehr verd. H_2SO_4 (D. etwa 1.20) gestanden hat; 14 Mol. H_2O nach kurzem Trocknen über $CaCl_2$. HAUSER u. HERZFELD (I, 369). — *Bzw.* $Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_3,10H_2O$. — Nach RODD (405) vielleicht $(ZrO)_4(OH)_2(SO_4)_3,13H_2O$. — ζ¹) *Schief auslöschend.* — So lies auf S. 25, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 25, Z. 6 im 2. Absatz. — Krist. aus den verschiedensten Konzz. der Ausgangslsgg. [s. die Analysen], mit 15 Mol. H_2O nach einigem Verweilen über H_2SO_4, D. 1.256 (25.6% SO_3, 11 mm Tension). HAUSER u. HERZFELD (I, 369, 371). — Mkr. prismatische monokline Nadeln; zweiachsig; schwach doppelbrechend. Auslöschung schief; Winkel 28° bis 29° zur Längsachse. D. 2.50. HAUSER u. HERZFELD (I, 370). — H_2SO_4 der D. 1.256 mit 25,6% SO_3 und 11 mm Tension erreicht annähernd den W.-Dampfdruck des Salzes. Bei größerer SO_3-Konz. der H_2SO_4 (Tension bis 0.3 mm) werden von 15 Mol. H_2O allmählich 8 Mol. abgegeben (gef. Verlust über H_2SO_4, D. 1.760, bei 18° 14.40% oder 8 Mol.; über H_2SO_4, D. 1.745, bei 15° 14.37% oder 7.99 Mol.). Teilweise entwässertes Salz nimmt, sogar über W., nicht mehr bis zur ursprünglichen Menge H_2O auf. HAUSER u. HERZFELD (I, 371). [Weitere Entwässerung durch Erhitzen s. unten γ).] — Etwas hygroskopisch, auch über H_2SO_4 bis 25% SO_3. HAUSER u. HERZFELD (I, 371).

Zu S. 25, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Sd. W. entzieht sehr wenig SO_3, ändert nicht die Durchsichtigkeit und bewirkt auch sonst keine Zers.-Erscheinung. Alkalihydroxyde zers. unvollständig, NH_3 auch bei längerem Kochen kaum, HAUSER u. HERZFELD (II, 4); sodaß weitere hydrolytische Dissoziation des $Zr(SO_4)_2$ nicht stattfindet. HAUSER u. HERZFELD (I, 370).

Zu S. 25, letzte Zeile im 2. Absatz. — Verd. HNO_3 und HCl lösen erst nach starkem Kochen. Verd. H_2SO_4 wirkt auch sehr träge, konz. wandelt fast augenblicklich in $Zr(SO_4)_2$ um. HAUSER u. HERZFELD (I, 370). Die Lsg. in HCl liefert beim Verdunsten über H_2SO_4 und KOH reichlich $ZrOCl_2,8H_2O$ in sehr schönen Kristallen, dann, sehr scharf getrennt, undeutliche Krusten von $Zr(SO_4)_2,4H_2O$. HAUSER u. HERZFELD (I, 374). W. Neutralsalzlsgg. (NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$) verwandeln schnell, ohne vorher zu lösen, in $Zr(OH)_4$. HAUSER u. HERZFELD (II, 4).

Hauser u. Herzfeld (I, 369).

	Berechnet	Gefunden bei einem Gew.-Verhältnis der Ausgangstoffe $Zr(SO_4)_2 : H_2O$ 1 : 7	1 : 10	1 : 15	1 : 25	1 : 30
ZrO_2	49.02	49.31	49.24	49.27	49.09	49.17
SO_3	23.99	24.03	24.21	24.23	24.00	24.19

ζ[2]) *Orientiert auslöschend. [Mit wechselndem H_2O-Gehalt.]* — 1. Dialyse von $Zr(SO_4)_2$-Lsg. jeder Darst. Die Bedingungen, unter denen einmal die reine Verb. entstand, konnten nicht festgelegt werden. Gewöhnlich überwiegt $Zr_8(OH)_{22},(SO_4)_5,8H_2O$. — 2. Man löst 20 g $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ in der Kälte oder unter mäßigem Erwärmen, verd. auf 1 l, läßt 6 Tage stehen, bis ein Nd. auszufallen beginnt, vermehrt seine Menge durch Schütteln und läßt noch 1 Tag stehen. Ausbeute 4 bis 5 g. Bei längerem Stehen mischt sich reichlich ζ[1]) bei, das sonst aus der Lsg. des wasserfreien Sulfats entsteht. — Schwach doppelbrechende Nadeln von gleichem Habitus wie ζ[1]). Verliert in der Leere ständig einen Teil des H_2O, ohne zu verwittern oder sich zu trüben. Sd. Wasser entzieht allmählich den größten Teil des SO_3 und liefert ein in Na_2SO_4 unl. Prod. L. klar in schwach w. Lsgg. von $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$ usw. zu ziemlich beständigen Fll. Chloridlsgg. zers. schnell unter Abscheidung von $Zr(OH)_4$. — Gef. nach (1) [wie getrocknet?] 56.00 % ZrO_2, 26.47 SO_3, $ZrO_2 : SO_3 = 1.37$ (ber. 1.33); nach (2) 49.62 ZrO_2, 23.90 SO_3 (ber. [für 15 statt 14 Mol. H_2O] 49.10, 23.95), beim Stehen über H_2SO_4 in der Leere 60.23 ZrO_2 (29.15 SO_3; $ZrO_2 : SO_3 = 1.35$), 55.26 (26.80; 1.34), 54.65 (26.23; 1.35), 52.57 (24.89; 1.37). Hauser u. Herzfeld (II, 4).

k) $6ZrO_2,5SO_3,xH_2O$. *Bzw.* $ZrO_2,(ZrO.SO_4)_5,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. Chauvenet (VI, 948; IX, 71).

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Aus konz. $Zr(SO_4)_2$-Lsg. durch Alkohol. Chauvenet.

l) $7ZrO_2,6SO_3,14H_2O$(?). — Es folgt die Verb. γ) vom 4. Absatz auf S. 25 und: — Die Verb. besteht nicht. Hauser (365) [die Bemerkungen von ihm auf S. 25, 4. Absatz v. u. sind zu streichen]; Chauvenet. Die durch A. erhaltenen Ndd. sind primär Kolloidverbb. von wechselnder Zus. Hauser. — Chauvenet bezeichnet die Verb. $ZrO_2,ZrO.SO_4,8H_2O$ als die von Endemann.

m) ZrO_2,SO_3,xH_2O. *Bzw.* $ZrO.SO_4,xH_2O$. *Normales Zirkonylsulfat.* α) *Wasserfrei.* — Hierher gehört Verb. δ) im 5. Absatz auf S. 25. — Bei ihrer Darst. ist statt „von b)“ „von B.“ zu lesen. Die Angaben von Kulka sind zu streichen. Sie beziehen sich auf $3ZrO_2,SO_3,2H_2O$. — Aus β) bei 150°. Chauvenet (VI, 948; IX, 70).

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — 1. Eindampfen gleicher Mol. ZrO_2 und H_2SO_4. — 2. Durch 2 Mol. KOH aus der Lsg. von 1 Mol. $Zr(SO_4)_2$ als Nd. — 3. Aus $Zr(SO_4)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$ in Lsgg. jeder Konz. nach einigen Tagen. - Verliert in trockner Luft 2, gegen 150° 4 Mol. H_2O. Wl. in K_2SO_4-Lsg. Hydrolysiert in verd. Lsg. sehr schnell zu $ZrO_2,(ZrO.SO_4)_3$. Chauvenet (VI, 947; IX, 70). Derselben Verb. entspricht beim Neutralisieren mit NaOH (beide 0.002 n.) der einzige Knickpunkt der Kurve. Chauvenet (IX, 84). — Bildet Verbb. $(ZrO.SO_4)_3,X$ und $(ZrO.SO_4)_3,2X$, worin $x = ZrO_2$ oder Alkalisulfat ist. E. Chauvenet u. H. Guylard (*Compt. rend.* **167**, (1918) 25). Paijkull [Weiteres unter Zr, S und N, sowie Zr, K(Na) und S.]

n) $6ZrO_2,7SO_3$, aq.(?). *Bzw.* $5ZrO_2,7Zr(SO_4)_2$, aq.(?). — Mit 19 Mol. H_2O nach Paijkull [siehe b, α) auf S. 25]. — Besteht nicht. Chauvenet (VI, 865; IX, 69).

o) $4ZrO_2,5SO_3,5H_2O$. *Bzw.* $H_2[Zr_4(OH)_8(SO_4)_5]$. — Besteht in mäßig verd. $Zr(SO_4)_2$-Lsgg. Das K-Salz der Säure ist dargestellt. Hauser u. Herzfeld (II, 8).

p) $3ZrO_2.4SO_3$, aq. (?). *Bzw.* $ZrO_2.2Zr(SO_4)_2$, aq. (?). — Mit 15 Mol. H_2O nach PAIJKULL [siehe b, α) auf S. 25]. — Besteht nicht. CHAUVENET.

q) $2ZrO_2,3SO_3,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Hierher die Angaben unter b, β) auf S. 25.

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. *Oder* vielmehr $H_4[Zr_4(OH)_8(SO_4)_6],4H_2O$. — So lies auf S. 25, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 25, Z. 3 v. u. — Mit weniger guter Ausbeute auch aus den sd. Lsgg. von $Zr(SO_4)_2,4H_2O$. HAUSER u. HERZFELD (II, 7).

Zu S. 25, Z. 2 v. u. — Verliert in 14 Tagen bis 160° nur etwa 1 % H_2O, bis 240° im ganzen 6.36 % (ber. für 4 Mol. 6.20), den Rest über 270°. HAUSER u. HERZFELD (II, 7).

Zu S. 25, letzte Zeile. — Ll. in w. Wasser. HAUSER u. HERZFELD (II, 7).

Zu S. 26, Z. 1 v. o. — In Lsg. wandert Zr zur Anode. Dialyse scheidet in wenigen Stunden $Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_3.10H_2O$ und $[Zr_4(OH)_{11}(SO_4)_2]_2SO_4,8H_2O$, aus sehr verd. Lsgg. nur letzteres ab. HAUSER u. HERZFELD (II, 7).

B. *Sog. „Normales" Sulfat.* $Zr(SO_4)_2$. *Wasserfrei* und *wasserhaltig.* — So lies auf S. 26, Z. 1 im letzten Absatz und fahre fort: — Die Verb., die wasserfrei sowie mit 1 und 4 Mol. H_2O bekannt ist, muß als *saures Zirkonylsulfat* $ZrO.SO_4.SO_3$ betrachtet werden, CHAUVENET (VI, 948; IX, 71); das wasserhaltige als $ZrO(H_2SO_4)_2$. E. H. RODD (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 405). [Vgl. RUER, S. 26.] Das Monohydrat hat in Lsg. wahrscheinlich die Konstitution $(Zr.O.SO_4)H_2SO_4$. Denn: Gefrierpunktserniedrigung ergibt das Mol.-Gew. 79.4 (ber. 300.6); in frisch bereiteter 2/3 n.-Lsg. ist die Hälfte des SO_4 maskiert. CHAUVENET (VII, 26; IX, 83).

a) *Darstellung.* a¹) *Des wasserfreien.* — Nun folgt Z. 1 bis 6 im letzten Absatz auf S. 26 mit folgenden Ergänzungen: — Man bringt die Lsg. von ZrO_2 in gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und W. zur Trockne und glüht nicht zu stark. WEIBULL (I, 54). Man löst ZrO_2, aq., das, nach der Reinigung der HCl-Lsg. von Fe durch $Na_2S_2O_3$, noch zweimal mit NH_3 umgefällt ist, in einem hinreichenden Übsch. von konz. H_2SO_4 unter gelindem Erwärmen, läßt in einigen Wochen krist., wäscht unter Saugen mit W. oder A., preßt zwischen Leinwand oder Papier und erhitzt im Tiegel auf 300°. WEIBULL (I, 20). Man erhitzt auf 350° bis 400°, bis das Gew. sich nicht mehr ändert. G. H. BAILEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 84). — 2. Aus dem Tetrahydrat nach 5tägigem Erhitzen auf dem Sandbad (gef. 20.71 % H_2O, ber. 20.35), PAIJKULL (I, 28); bei schwacher Rotglut. LÖWENSTEIN (110). — 3. Man raucht $ZrOCl_2,8H_2O$ mit konz. H_2SO_4 bis zur vollständigen Vertreibung des HCl ab, rührt mit etwas H_2SO_4 durch und erwärmt auf dem Finkenerturm bei 400° bis 450° unter häufigem Rühren, bis keine H_2SO_4 mehr entweicht. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 10, Fußnote).

a²) *Des wasserhaltigen.* α) *Allgemeines.* — Das wasserfreie löst sich in großer Menge in W. unter starker Wärmetönung. ROSENHEIM u. PINSKER. — Aus den Lösungswärmen des wasserfreien + 32.78 WE., des Monohydrats + 20.6 und des Tetrahydrats + 10.4 folgt die B.-Wärme des Monohydrats aus dem wasserfreien zu + 12.18, die des Tetrahydrats aus dem wasserfreien + 22.38, aus dem Monohydrat + 10.2 WE. CHAUVENET (VII, 25). [S. a. PISSARJEWSKY auf S. 26.]

β) *Des Tetrahydrats.* — Es folgen Z. 9 bis 12 im letzten Absatz auf S. 26 und:
— 1. Krist. aus der mit etwas H_2SO_4 versetzten wss. Lsg. des wasserfreien.
Weibull (I, 54); Löwenstein (110). — 2. Man dampft die Lsg. von ZrO_2,
aq. in übsch. H_2SO_4 bis zur beginnenden Fällung ein (Zufügen von H_2SO_4
begünstigt das Krist.), saugt ab und trocknet, Chauvenet (VI, 947; IX, 70);
preßt zwischen Papier, Weibull (I, 54), nach dem Abspülen der Kristalle
mit Spiritus. Paijkull (I, 28). — 3. Beim Verdunsten der HCl-Lsg. von $4ZrO_2$,
$3SO_3,15H_2O$ über H_2SO_4 und KOH zuletzt (nach $ZrOCl_2,8H_2O$). Hauser
u. Herzfeld (I, 374).

b) *Eigenschaften.* α) *Des wasserfreien.* — Hierzu S. 26, Z. 14 im letzten Ab-
satz und folgendes: — Bis 575° nicht wesentlich zers. K. A. Hofmann (*Ber.* **43**,
(1910) 2633). Die Zers. beginnt über 400°. G. von Hevesy (*Chemistry Ind.*
42, (1923) 929). — Beim Glühen entsteht ZrO_2: die letzten Reste SO_3 werden
zweckmäßig unter Zugabe von etwas $(NH_4)_2CO_3$ entfernt. Berzelius. Die
Zers. ist anfangs sehr heftig. Deshalb und wegen der außerordentlichen Leichtig-
keit des ZrO_2 setzt man den geschlossenen Tiegel in einen größeren, dessen Deckel einen
rohrförmigen Ansatz hat und erhitzt zunächst 1/2 Stde. über dem Bunsenbrenner, dann
anhaltend auf dem Gebläse. Bailey (84). — Stark hygroskopisch. W. löst leicht,
aber langsam. Weibull (I, 54). [Hierzu S. 26, Z. 15 bis 21 im letzten Absatz.]

β) *Des Tetrahydrats.* — Hierzu gehören S. 26, Z. 6, 7, 12 bis 14 im letzten Absatz.
— Kristalle nur aus stark saurer Lsg. Rhombisch bis pyramidal. Tafeln
nach b{010}, begrenzt von p{111} und a{100}, a : b : c = 0.7491 : 1 : 0.4739, (111) : (1$\bar{1}$1) =
*43°39′, (111) : ($\bar{1}$11) = 5?°31′, (111) : (11$\bar{1}$) = *103°21′. M. Weibull (*Öfvers. af k.
Vetensk. Akad. Förh.* **44**, (1887) 331); nach den abgeänderten Angaben bei P. Groth
(*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 467). Isomorph mit $U(SO_4)_2.4H_2O$. [Weiteres bei Zr
und U], sowie mit $Ce(SO_4)_2$. L. Fernandes (*Atti dei Linc.* [6] **2**, (1925) 182;
Gazz. chim. ital. **55**, (1925) 290). — Die 4 Mol. H_2O bleiben über H_2SO_4
sämtlicher Konzz. Löwenstein (111).

γ) *Lösungen.* — Hierzu S. 26, Z. 20 v. u. bis S. 27, Z. 2 v. o.
Zu S. 26, Z. 9 v. u. — $Zr(SO_4)_2$ hydrolysiert in verd. Lsg. schnell zu ZrO_2,
$(ZrO.SO_4)_3$, Chauvenet (VI, 948; IX, 71); zu $ZrO.SO_4.H_2SO_4.3H_2O$. Die
Hydrolyse hängt von Konz., Temp. und Zeit ab. Bei 0° und 20° steigt die
Leitfähigkeit von Lsgg. mit 20.26 und 2.026 g $ZrO.SO_4$ in 1000 ccm bei 0°, mit
40.52, 20.26 und 2.026 bei 20°, bis nach etwa 3 Stdn. ein Gleichgew. erreicht
wird. [Tabelle *a. a. O.*, 2532.] E. P. Venable u. D. H. Jackson (*J. Am. Chem.
Soc.* **42**, (1920) 2531). Die Lsg. spaltet sich hydrolytisch und die Prodd.
kondensieren sich [s. a. Rodd auf S. 702.] sofort zu komplizierten Mol. nach:
I. $4Zr(SO_4)_2 + 8H_2O \rightleftarrows H_4\{Zr_4(OH)_8(SO_4)_6\} + 2H_2SO_4$, II. $H_4\{Zr_4(OH)_8(SO_4)_6\} +$
$2H_2O \rightleftarrows H_2\{Zr_4(OH)_8(SO_4)_5\} + H_2SO_4$. III. $H_2\{Zr_4(OH)_8(SO_4)_5\} + 2H_2O \rightleftarrows Zr_4(OH)_{10}$
$(SO_4)_3 + 2H_2SO_4$, IV. $2\{Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_3\} + 2H_2O \rightleftarrows [Zr_4(OH)_{11}(SO_4)_2]_2SO_4 +$
H_2SO_4. Hauser u. Herzfeld (II, 3). [Die einzelnen Verbb. s. unter IV.b, A².]

Zu S. 27, Z. 2 v. o. — K_2SO_4 vermindert die Löslichkeit. Aus 0.4 n.-Lsgg.
von K_2SO_4 und der Verb. scheidet sich diese in beträchlicher Menge ab,
während im Filtrat $K_2(ZrO)(SO_4)_4,8H_2O$ ist. Chauvenet (IX, 75); Chauvenet
u. Gueylard (24). K_2SO_4 fällt (aus der schwach sauren Lsg.) $K_2\{Zr_4(OH)_8(SO_4)_5\}$.
Hauser u. Herzfeld (II, 8). Einengen der sauren Lsgg. mit Alkalisulfat bei
Zimmertemp. liefert, teilweise neben andern Prodd., große Ausbeuten an
$R_4Zr(SO_4)_4$,aq. Die Ausbeuten sind wesentlich größer als bei Absättigung sd. Bisulfatlsgg.

mit $Zr(OH)_4$. ROSENHEIM u. PINSKER (11). [Näheres unter Zr und K; s. a. die Doppelverbb. mit $(NH_4)_2SO_4$ und Na_2SO_4.] — NaOH (wie die Verb. in 0.001 n. Lsg.) ergibt bei 30.2° eine Kurve mit zwei Knickpunkten, von denen der eine $ZrO.SO_4$, der zweite $ZrO_2,ZrO.SO_4$ entspricht. CHAUVENET (VII, 26; IX, 83). — Von $Zr(OH)_4$ löst die w. Lsg. so viel, daß auf 1 Mol. ZrO_2 weniger als $^3/_4$ Mol. SO_3 kommen. Die Lsg. reagiert sauer, enthält kolloides basisches Sulfat neben Spuren von kolloidem $Zr(OH)_4$ und trocknet auf dem Wssb. zu einer gummiartigen, allmählich undurchsichtig werdenden M. ein. R. RUER u. M. LEVIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 451).

c) *Analysen.* — Zu S. 27, Ende des 2. Absatzes. — Gef. für das wasserfreie Salz 43.126, 43.153, 43.168, 43.081, 43.321, 43.113, 43.091 % ZrO_2, WEIBULL (I, 21); in 8 Bestt. 43.34 bis 43.40 ZrO_2, BAILEY (86); 43.55 ZrO_2, 56.20 SO_3 (ber. 43.46, 56.54). ROSENHEIM u. PINSKER.

Zu S. 27, Ende von Abschnitt B. — PAIJKULL bestimmte im Tetrahydrat ZrO_2 und H_2O, nicht SO_3. — Gef. 34.96 % ZrO_2 (ber. 34.57), HAUSER u. HERZFELD; 19.95 H_2O (ber. 20.32). LÖWENSTEIN (111).

C. *Sauer.* — Diesen Abschnitt auf S. 27 lies in folgender Anordnung:

a) $2ZrO_2,5SO_3,13H_2O$(?). — Man raucht ZrO_2 mit NH_4Fl und konz. H_2SO_4 ab [krist. um und trocknet bei 150°?]. — Mkr. Kristalle, ziemlich kubisch. Besser l. in h. W. als in k. — Gef. 27.79 (27.58) % ZrO_2, 46.16 (46.32) SO_3, 26.25 H_2O oder $ZrO_2 : SO_3 : H_2O$ = 2 : 5.06 : 12.82. L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen 1906), 38).

b) $Zr(SO_4)_2,H_2SO_4$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — So lies auf S. 27, Z. 1 im Abschnitt C. und ändere „b)" dort in „β)".

c) $Zr(SO_4)_2,2H_2SO_4$. *Oder* vielmehr $H_4\{Zr(SO_4)_4\}$. *Zirkoniumschwefelsäure.* — Liegt mit großer Wahrscheinlichkeit den entsprechend zusammengesetzten NH_4-, K- und Na-Verbb. zugrunde. Aus diesen fällt $BaCl_2$ das gesamte Zr. — Die Salze hydrolysieren in wss. Lsg., wobei die NH_4- und die K-Verb. kristallinische basische Zirkoniumsulfate [s. diese] abscheiden. ROSENHEIM u. PINSKER (14).

V. Andere Verbindungen. — Diesen Abschnitt auf S. 27 lies folgendermaßen:

A. *Zirkonylthiosulfat. Basisch.* $ZrO(OH)_2,ZrO.S_2O_3,nH_2O$(?). — Nun folgt S. 27, vorletzter Absatz. — WEIBULL (I, 60).

B. *Zirkoniumdithionat* (?). — Konnte [wohl aus $Zr(OH)_4$ und wss. $H_2S_2O_6$] in fester Form nicht erhalten werden. K. KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 193).

C. *Ammoniumzirkoniumsulfate.* a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Nun folgt der letzte Absatz auf S. 27, an den sich anschließt:

b) *Allgemeines.* — Die Doppelverbb. leiten sich vom normalen und vom sauern Zirkonylsulfat ($ZrO.SO_4$ und $ZrO.SO_4,SO_3$) ab. Die wasserfreien Verbb. sind wl. *Normales Zirkonylsulfat* gibt nach der D. der festen Mischungen bei 23.12° von 1 Mol. $ZrO.SO_4$ mit 11 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ oder Na_2SO_4 und der Mischungswärme der Lsgg. n/2 v = 200 die Verb. $2(NH_4)_2SO_4,3ZrO.SO_4$. Sie bildet auch ein Hydrat mit 7 Mol. H_2O. D., Brechungsindex und el. Leitfähigkeit der Mischungen ändern sich fast linear mit der Zus. CHAUVENET u. GUEYLARD (25, 24); CHAUVENET (IX, 77, 76). — Für das *saure Zirkonylsulfat* folgt aus der Verb.-Wärme der festen Mischungen von 1 Mol. $ZrO.SO_4,SO_3$ mit 0.25 bis 2.50 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ das Bestehen der Verbb. $(NH_4)_2SO_4.[ZrO.SO_4.SO_3]$ und $2(NH_4)_2SO_4,[ZrO.SO_4,SO_3]$. Ihnen entsprechen die an der Luft und bei gewöhnlicher Temp. beständigen Hy-

drate mit 3 Mol. H_2O. CHAUVENET u. GUEYLARD (128); CHAUVENET (IX, 74). Sind in demselben Vol. äquimol. konz. Lsgg. x Mol. $[ZrO.SO_4,SO_3]$ und 1—x Mol. $(NH_4)_2SO_4$, so geht die Konz. der Körper $m[(NH_4)_2SO_4],n[ZrO.SO_4,SO_3]$ mit sich änderndem x bei Best. der Wärmetönungen der Mischungen und ihrer Gefrierpunkte durch ein Maximum, das $(NH_4)_2SO_4,[ZrO.SO_4,SO_3]$ entspricht. D., Brechungsindex und el. Leitfähigkeit der Mischungen ändern sich fast linear mit der Zus. CHAUVENET u. GUEYLARD (127); CHAUVENET (IX, 72).

c) $(NH_4)_4\{Zr_4(OH)_8(SO_4)_6\},14H_2O$. *Ammoniumzirkonylsulfat* nach ROSENHEIM u. PINSKER. — 1. Als erster Anschuß bei der Darst. von f, γ). — 2. Aus der Lsg. von f, γ) in sd. W. — Nadeln, nach (1) zu Krusten, (2) zu kugeligen Drusen vereinigt. ROSENHEIM u. PINSKER (10, 11).

		ROSENHEIM u. PINSKER.			
		nach	(1)		(2)
$(NH_4)_2O$	7.44	7.42	7.60	7.62	7.65
ZrO_2	35.05	35.29	35.04	35.11	35.19
SO_3	34.24	34.01	34.04		33.92
H_2O	23.27				
$2(NH_4)_2O,4ZrO_2,6SO_3,18H_2O$	100.00				

d) $2(NH_4)_2SO_4,3ZrO.SO_4$. *Wasserfrei* und *mit 7 Mol. H_2O.* — S. unter b).

e) $(NH_4)_2SO_4,(ZrO.SO_4,SO_3)$. *Wasserfrei* und *mit 3 Mol. H_2O.* — S. unter b).

f) $(NH_4)_4Zr(SO_4)_4,xH_2O$. *Bzw.* $2(NH_4)_2SO_4,(ZrO.SO_4,SO_3),xH_2O$.

α) *Wasserfrei.* — S. unter b).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — S. unter b).

γ) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Wird die Lsg. von 10 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 ccm W. mit der von 14 g (3 Mol.) $(NH_4)_2SO_4$ in 25 ccm W. versetzt und bei Zimmertemp. über H_2SO_4 eingeengt, so schießt zunächst c), dann f, γ) an. — Anscheinend Prismen, die zu fest an den Gefäßwandungen haftenden Krusten vereinigt sind. Ll. ohne Zers. in sd. W. Beim Erkalten krist. c). [Über die Lsg. s. a. S. 717 unten.] ROSENHEIM u. PINSKER (11).

		ROSENHEIM u. PINSKER.		
$(NH_4)_2O$	16.32	16.25	16.49	16.54
ZrO_2	19.32	19.55	19.48	19.60
SO_3	50.23	50.25	49.95	
H_2O	14.13			
$2(NH_4)_2,O,ZrO_2,4SO_3,5H_2O$	100.00			

Zirkonium und Selen.

A. *Zirkoniumselenid.* $ZrSe_2$. — So lies auf S. 28, Z. 2 zunächst, schließe die folgenden Angaben an und mache „A." auf S. 28 zu „B.", „B." zu „C." — 1. Aus amorphem Zr und Se unter weniger heftiger Einw. als bei B. von ZrS_2. WEDEKIND mit LEWIS (188). — 2. Aus ZrO_2 und Se im Schießrohr bei 300° bis 350° neben etwas Zr. O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 100). — 3. Aus $ZrCl_4$-Dampf, H und H_2Se entsprechend ZrN [S. 707]. VAN ARKEL u. DE BOER (348). — Schwarzgrau, WEDEKIND mit LEWIS; schwarz, weich. VAN ARKEL u. DE BOER. Krist. hexagonal. Schichtengitter wie ZrS_2 [S. 710]. Kantenlänge a = 3.69 Å, c : a = 1.70. Mol.-Vol. 46.6. A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 286). — Fast vollständig l. in starker HFl, WEDEKIND mit LEWIS; unl. in konz. HCl. RUFF u. WALLSTEIN.

B. *Zirkoniumselenite.* a) *Basisch.* a[1]) $4ZrO_2,3SeO_2,18H_2O$. *Bzw.* $ZrO(OH)_2,3ZrO.SeO_3,17H_2O$. *Basisches Zirkonylselenit.* — So lies auf S. 28, Z. 3 v. o.

Zu S. 28, Z. 4 v. o. — Man gibt HNO_3 enthaltendes wss. SeO_2 zu stark verd. $Zr(SO_4)_2$-Lsg., saugt ab, wäscht mit h. W. und trocknet auf Ton an der Luft. KULKA (23).

Zu S. 28, Ende des 1. Absatzes. — Langsames Erhitzen färbt unter Entw. brauner und weißer Dämpfe braun; stärkeres Glühen hinterläßt reines ZrO_2. — Gef. 42.75 (42.79, 42.71, 42.64) °/₀ ZrO_2, 29.03 (28.90, 29.07) SeO_2 (ber. 42.70, 29.04). KULKA. [Die Analysenzahlen von KULKA auf S. 28 sind zu streichen.]

a[2]) $ZrO_2,SeO_2,2H_2O$. *Bzw.* $ZrO.SeO_3,2H_2O$ *oder* $Zr(OH)_2SeO_3,H_2O$. — Man fällt Zr-Salzlsg. mit wss. SeO_2 und trocknet 1 Woche über H_2SO_4. Dabei wird die Verb. durch Se rötlich. WEIBULL (I, 64). Man fällt etwa 0.5 °/₀ HCl enthaltende Lsg. von $ZrOCl_2,8H_2O$ (12 g) mit SeO_2 (18 g), kocht auf, sodaß der Nd. körnig wird, filtriert, wäscht mit SeO_2-haltigem h. W. und trocknet auf Ton. SUNG SZE BIU (*Verss. zur anal. Best. von Zr u. Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Hdschr. ohne Jahr], *Berlin* **1923** [?], 10, 35). — Der frische weiße amorphe Nd. ist swl. in W., ll. in wss. SeO_2 und starken Säuren, der zu weißen undurchsichtigen Klumpen eingetrocknete nur l. in w. konz. H_2SO_4. WEIBULL. — Gef. in dem etwas zers. 46.72 (47.95, 45.26) ZrO_2, 39.27 (36.47, ?) SeO_2 (ber. 45.34, 41.22). WEIBULL. Gef. $ZrO_2 : SeO_2 = 1 : 0.85$, 0.85, 0.88, 0.88, 0.90. BIU.

B. *Zirkoniumselenate.* a) *Basisch.* — Zu S. 28, Ende von Abschnitt B., a). — Der mit w. W. etwas gewaschene und bei 125° getrocknete Nd. gibt beim Glühen 63.25 °/₀ ZrO_2, woraus sich keine wahrscheinliche Formel ber. läßt. WEIBULL (I, 60). Durch Erhitzen von Selenit an der Luft nicht [oder nur in sehr schwacher Ausbeute?] zu erhalten. V. LENHER u. E. J. WECHTER (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 1523).

b) *Normal.* $Zr(SeO_4)_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 28 im Anfange des Abschnitts B, b) und fahre fort: — Aus β) bei 120° bis 130°. — Über 200° beständig; erst beim Glühen zers. Wenig hygroskopisch. — Gef. 32.54, 32.60, 32.54, 32.64, 32.47 °/₀ ZrO_2. WEIBULL (I, 59,21).

β) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Zu S. 28, Ende von Abschnitt B, b). — Die Analysen beziehen sich auf die mit A. gewaschene und zwischen Papier gepreßte Verb.

Zirkonium und Fluor.

A. *Zirkoniumfluoride.* a) *Normal.* $ZrFl_4$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 28, Z. 5 im letzten Absatz. — 1. Aus ZrO_2 oder $ZrSiO_4$ (natürlichem) und HFl-Gas bei Rotglut. Zum größten Teil durch Wasserkühlung zu großen Kristallen zu verdichten. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505). — 2. Man erhitzt ZrO_2 mit der doppelten Menge $(NH_4)HFl_2$, bis sich keine Dämpfe mehr bilden. G. DE MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 262 [I]; *Oeuvres* II, 9 [II]).

Zu S. 28, Z. 6 v. u. — 2ª. Aus $ZrOFl_2,2HFl$ oder $ZrOFl_2,2HFl,2H_2O$ in HFl-Atm. bei 200°. CHAUVENET (VI, 727; IX, 60).

Zu S. 29, Z. 2 bis 5 v. o. — Der Sdp. liegt viel niedriger als der des $AlFl_3$, noch niedriger als der des LiFl, der auf 1300° geschätzt wird. WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 374). — Unl. in W. HFl wird in der Kälte adsorbiert, wahrscheinlich zu H_2ZrFl_6. CHAUVENET (VI, 728; IX, 60).

β) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Zu S. 29, Z. 1 im Abschnitt A, a, β). — Ist aufzufassen als $ZrOFl_2,2HFl,2H_2O$ [s. dieses], CHAUVENET (VI, 728; IX, 60); als $H_2(ZrOFl_4),2H_2O$, J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 288), oder vielmehr $(ZrO)H_2Fl_4,2H_2O$. PETERS.

Zu S. 29, Z. 1 im Abschnitt A, a, β). — Eindunsten der Lsg. bei gewöhnlicher Temp. unter vermindertem Druck liefert $ZrFl_4$,2.4bis3.4 H_2O in großen durchsichtigen Tafeln. E. B. R. PRIDEAUX u. E. Cl. ROPER (*J. Chem. Soc.* **1926**, 899).

Zu S. 29, Z. 3 im Abschnitt A, a, β). — Langsames Verdunsten. MARIGNAC (I, 267; II, 13).

Zu S. 29, Z. 10 im Abschnitt A, a, β). — Zusammenhang zwischen Symmetriegröße der Kristalle und chem. Zus.: E. v. FEDOROW (*Z. Kryst.* **53**, (1914) 351).

Zu S. 29, Z. 7 bis 5 v. u. im Abschnitt A, a, β). — Gibt beim Trocknen an der Luft HFl ab, ohne (wie auch beim Erhitzen an der Luft) B. bestimmter Oxyfluoride. PRIDEAUX u. ROPER (899). Bei etwa 130° entweichen 2 Mol. H_2O. DE BOER u. VAN ARKEL. — Im W.-Dampfstrom wird bei 300° bis 400° ZrO_2 gebildet. PRIDEAUX u. ROPER (900).

Zu S. 29, Ende von a, β). — Doppelverbb. mit org. Basen (Anilin, Brucin, Cinchonin, Chinin, Chinidin, Strychnin), nicht mit Cinchonidin scheiden sich aus dem Gemisch der Lsg. von ZrO_2 in HFl mit der äq. Menge Base in alkoh. Lsg. ab durch Krist. oder Zusatz von Aceton. Cinchonidin gibt beim Eindampfen der wss. und alkoh. Lsgg. eine weiße Gallerte (auch nach Zusatz von Aceton), die durch Oxd. braun ist. Ll. in W., mit Ausnahme der Strychnin-Verb. M. M. WINDSOR (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 310). — Gef. (in 6 Präparaten) 53.9 bis 58.8% ZrO_2, 31.1 bis 37.8 Fl. PRIDEAUX u. ROPER (901).

b) *Sauer.* — So lies auf S. 29 statt „c) Saures" und ergänze:

b[1]) $2ZrFl_4,3HFl,5H_2O$(?). — Man löst ZrO_2 in HFl, filtriert, läßt krist., pulvert die Verb., die bei mehrfachen Darstt. wechselnde Zus. hat, schüttelt tagelang mit 40%ig. HFl bei genau 25° und preßt zwischen glattem Filtrierpapier trocken. — Ll. in W. und 40%ig. HFl. — Gef. im frisch dargestellten 37.2% Zr, 2.6 H, 43.0 Fl, 23.5 H_2O. G. LAUSCHKE (*Über die Verarb. von Zirkondioxyd, Dissert., Danzig* (*Weida*) **1916**, 46); O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 110).

b[2]) $ZrFl_4,2HFl,xH_2O$. *Zirkoniumfluorwasserstoffsäure.* H_2ZrFl_6,xH_2O. α) *Wasserfrei und mit zweifelhaften Mengen H_2O.* — Noch nicht frei erhalten. — 1. Adsorption von HFl durch $ZrFl_4$ in der Kälte. CHAUVENET (VI, 728; IX, 60). — Ist wohl der weiße Körper, der sich bei allmählichem Eintragen von $Zr(OH)_4$ in HFl (Wärmeentw.) aus der klaren Lsg. auf der Pt-Schale, namentlich beim Reiben, in großer Menge abscheidet. — Ll. in W., wl. in HFl. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 309).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Wahrscheinlich. — Man versetzt $ZrFl_4$-Lsg. mit viel wasserfreiem HFl, läßt in einer Kältemischung krist. und wäscht durch Dekantieren mit Ae. — Weiße längliche Prismen. Verwittert an der Luft unter Abgabe von HFl. Sll. in W. HFl trübt die Lsg.; $Pb(C_2H_3O_2)_2$ nicht. — Die Analyse führt zu $ZrFl_4$,1.5 HFl,3.74 H_2O. PRIDEAUX u. ROPER (902).

B. *Zirkoniumoxyfluoride* und *Zirkonylfluoride.* B[1]. *Zirkoniumoxyfluoride.* — So lies vor Abschnitt B. auf S. 29, wodurch dieser C. wird, und füge den Abschnit A, b) von S. 29, sowie folgendes an: — Auch aus K_2ZrFl_6-Lsg. durch NH_3. O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 298). Beim Lösen von ZrO_2,aq. in HFl oder $(NH_4)HFl_2$ sowie durch Zusatz von $(NH_4)HFl_2$ zu (namentlich älterer) $ZrOCl_2$-Lsg. entstehen häufig schleimige Ndd. in geringer Menge, die wahrscheinlich stärker basische Fluoride sind. J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 288).

B[2]. *Zirkonylfluoride.* a) *Normal.* $ZrOFl_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — 1. Aus a, β) bei 120°. — 2. Aus b, α) über 140° an der Luft. — HFl wird in der Kälte zu 2 Mol. adsorbiert. CHAUVENET (VI, 728; IX, 60).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man verd. die Lsg. des sauren und H_2O-haltigen Fluorids [b, β)?] in W. und trocknet den Nd. bis zum gleich bleibenden Gew. — Bei 100° werden 1.5, bei 120° 2 Mol. H_2O abgegeben. CHAUVENET (VI, 728; IX, 61).

b) *Sauer.* $ZrOFl_2,2HFl,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — 1. Aus β) bei 140°. — 2. Aus $ZrOFl_2$ und HFl-Gas in der Kälte. CHAUVENET (VI, 728; IX, 61).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man verdampft eine Lsg. von ZrO_2,aq. in HFl bis zur Krist., saugt ab und trocknet an der Luft, bis das gleich bleibende Gew. $ZrFl_4,3H_2O$ entspricht. — Beständig in trockener Luft, selbst in der Leere bei gewöhnlicher Temp. Bei 100° beginnt Abgabe von H_2O, die bei 140° vollständig ist. Über 140° wird an der Luft HFl abgegeben unter B. von $ZrOFl_2$. L. in Wasser [?]. CHAUVENET (VI, 728; IX, 60).

Auf S. 29 ist vor dem 3. Absatz v. u. einzufügen:

C. ***Zirkoniumfluorid-Ammoniak.*** $5ZrFl_4,2NH_3$. — Aus $ZrFl_4$ und fl. NH_3. — Weißes Pulver. L. WOLTER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 607).

D. ***Ammoniumzirkoniumfluoride.*** a) ***Allgemeines.*** — So lies auf S. 29 im 3. Absatz v. u. und fahre fort: — In wss. Lsgg. bei 20° ist bei 1.831 Mol. NH_3 und 0.733 Mol. Zr in 1 l Bodenkörper $(NH_4)_3ZrFl_7$, bei 2.383 NH_3 und 1.109 Zr sein Gemenge mit $(NH_4)_2ZrFl_6$. Durch die verschiedene Kristallgestalt von c) und d) können kleine Mengen des einen Salzes im andern mkr. kaum festgestellt werden. G. v. HEVESY, J. A. CHRISTIANSEN u. V. BERGLUND (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 72,69).

b) $(NH_4)ZrFl_5$ (?). — Scheint der kleine unl. Rückstand mit 6.88% NH_3 zu sein, der nach mehreren Hundert Kristt. von $(NH_4)_2ZrFl_6$ aus schwach HFl-haltigem W. beim Wiederauflösen bleibt. G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 230).

c) $(NH_4)_2ZrFl_6$. — Zu S. 29, Z. 1 im 3. Absatz v. u. — Aus der h. Lsg. von ZrO_2 in HFl durch Neutral. mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ in Pt-Schalen. Umkrist. Dabei leichter hydrolysiert als die K-Verb. MARDEN u. RICH (I, 64). Man löst ZrO_2 in konz. HFl, verdampft die Hauptmenge des Übsch. und versetzt mit der ber. Menge NH_4Fl. v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (69).

Zu S. 29, Z. 3 im 3. Absatz v. u. — α) Die hexagonale Modifikation entstand mehrmals aus den letzten Mutterlaugen, wenn die Fl. von Zeit zu Zeit von dem zunächst sich abscheidenden Gemenge von ZrO_2 und der rhombischen Modifikation abgegossen worden war. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, (1904) 149).

Zu S. 29, Z. 6 im 3. Absatz v. u. — β) Die rhombische Modifikation konnte beim Verdunsten einer Lsg. u. Mk. immer beobachtet werden; es schied sich immer viel ZrO_2 ab, die rhombische Modifikation in schlechter Ausbildung. Beim langsamen Erkalten einer w. gesättigten Lsg. bildeten sich neben ZrO_2 immer monokline Kristalle von komplizierter Zus. GOSSNER.

Zu S. 29, Z. 4 v. u. im 3. Absatz v. u. — Gibt beim Erhitzen im trocknen reinen N-Strom etwas schwieriger als die Hf-Verb. [Kurve im Original] NH_4Fl ab; bei 280° sublimiert noch kein $ZrFl_4$ (Unterschied von der Ti-Verb.). S. HARTMANN (*Z. anorg. Chem.* **155**, (1926) 356).

Zu S. 29, Ende des 3. Absatzes v. u. — Löslichkeit in W. und Temp.-Koeffizient sind größer als bei d). v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (72). Im einzelnen (a. a. O. 70):

t⁰	Mol. NH_3/l	Mol. Zr/l	D.
0	1.226	0.611	
20	2.115	1.050	1.154
45	3.680	1.842	
90	5.93	2.96	

Die Löslichkeit in NH_4Fl steigt mit wachsender NH_4Fl-Konz. infolge B. von d) in der Lsg. bis 0.165 Mol. NH_4Fl/l. Dann wandelt sich der Bodenkörper in d) um. Ist die B. vollständig, so vermindert weiteres NH_4Fl die Löslichkeit. Ein Maximum der Löslichkeit (1.109 Mol. Zr/l) findet sich daher im Schnittpunkt der Löslichkeitskurven von c) und d). v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (73). Löslichkeit bei 20° ebenso bei G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 229); HARTMANN. — Gef. 14.10% NH_3 (ber. 14.13.) v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (70).

d) $(NH_4)_3ZrFl_7$. — Auf S. 29 ergänze den 2. Absatz v. u. folgendermaßen: — Man löst ZrO_2, aq. (aus $K_4Zr(SO_4)_4$-Lsg. durch NH_3) in HFl, versetzt mit NH_4Fl und neutral. fast mit NH_3. H. BAKER (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 762). Wie c), bei Übsch. an NH_4Fl. v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (69). — Oktaedrische einfachbrechende Kriställchen. BAKER. Krist. im kubischen System, besonders in Oktaedern, die mit dem Würfel verwachsen sind, oft auch in flächenreichern Kombinationen. Kantenlänge des Elementarkörpers a = 9.353 Å.; einfach primitiv; mit 4 Mol. Wahrscheinlich Raumgruppe O_h^4; dreiparametrige Struktur. ($0.15 < u < 0.21$; $0.42 < v < 0.48$; $0.23 < w < 0.28$). Ein Zr-Ion ist im Oktaederverband von 6Fl-Ionen umgeben, die vom Zentralion 1.77 Å., von einander 2.5 Å. entfernt sind. Um dieses $ZrFl_6$-Komplexion liegen 6(NH_4)-Gruppen, 3.52 Å. vom Schwerpunkt des Komplexions, 2.71 Å. von dessen nächst gelegenem Fl-Ion entfernt. Diese Gruppen der zweiten Koordinationssphäre vermitteln die Bindung zu dem Gitter der Fl-Ionen der anderen Art, die 4.66 Å. vom Schwerpunkt der $ZrFl_6$-Ionen entfernt sind. Ein Fl-Ion der 2. Art ist in erster Sphäre von 6(NH_4)-Gruppen, in zweiter von 6($ZrFl_6$)-Ionen im Oktaederverband umgeben. Die ($ZrFl_6$)- und die Fl-Ionen bilden je ein flächenzentriertes Gitter mit der Verb. durch das Gitter der (NH_4)-Gruppen. O. HASSEL u. H. MARK (*Z. Phys.* **27**, (1924) 89, 93, 100). D. des Elementarkörpers 2.20, nach v. HEVESY 2.196 bis 2.205. HASSEL u. MARK (92). Brechungsindex $n_D = 1.433$. G. v. HEVESY (*Chem. Rev.* **2**, (1925) 1); G. VON HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* **59**, (1926) 1891). — Löslichkeit nach v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (71):

in Wasser:				in NH_4Fl-Lsg. bei 20° (Bodenkörper die Verb.):			
t⁰	Mol. NH_3/l	Mol. Zr/l	D.	Mol. NH_4Fl/l	Mol. NH_3/l (an Zr geknüpft)	Mol. Zr/l	D.
0	1.090	0.360		0.002	1.655	0.551	1.086
20	1.655	0.551	1.086	0.462	1.125	0.375	
45	2.357	0.788		0.966	0.726	0.242	
				1.941	0.292	0.0972	
				4.872	0.0678	0.0226	1.068
				9.721	0.0515	0.01716	1.105

— Gef. 31.88% Zr (ber. 32.51), BAKER; gef. 18.39% NH_3, 46.8 Fl (ber. 18.37, 47.8). v. HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (70).

Zirkonium und Chlor.

I. Zirkoniumchloride. — So lies auf S. 29, Z. 4 v. u. und fahre gleich fort:

A. $ZrCl_2$. *Zirkoniumdichlorid.* — Noch nicht rein erhalten. — 1. Aus $ZrCl_3$ von 330° ab. Man erhitzt im untern geschlossenen Teil eines Glasrohrs, dessen oberer offener kühler Teil an eine Luftpumpe angeschlossen wird, unter 6 mm Druck schnell auf 350°, befördert die mitgerissenen Teilchen

von $ZrCl_3$ und $ZrCl_2$ durch Klopfen am Rohr in dessen h. Teil zurück und erhitzt bei 500° bis 600°, bis nichts mehr sublimiert. Bei 500° dürfte (in Pt-Gefäßen) fast reines $ZrCl_2$ entstehen; bei 600° ist (außer ZrO_2 und Al_2O_3) Zr oder ein niedriges Chlorid beigemengt; bei 400° bis 500° $ZrCl_3$. — 2. Aus $ZrCl_4$ und Na erhält man Gemische mit NaCl, und mit größeren Mengen $ZrCl_3$ und Zr; mit Al bei 300° und 400° wenig $ZrCl_2$ oder Zr. — Schwarz, amorph. D.[18] 3.6. Über 600° (vor dem Gebläse im Quarzrohr) entsteht Zr als stahlgrauer Rückstand im Gemenge mit ZrO_2. Das h. entzündet sich an der Luft sofort und verbrennt zu ZrO_2. — Praktisch unl. in luftfreiem W. Feuchte Luft und W. bewirken langsame Zers.; das grauschwarze Hydrat wird unter Aufnahme von O immer heller und schließlich l. in W. bis auf seinen Gehalt an ZrO_2 und Zr. — Alkalihydroxyde zers. unter lebhafter Entw. von H und B. von $Zr(OH)_4$, das durch etwas Zr dunkel ist. — L. in w. konz. Säuren unter Entw. von H zu klarer farbloser Zr^{IV}-Lsg. — Unl. in fl. anorg. Chloriden und in org. Mitteln (A., Ae., Benzol). — Gef. in dem bei 600° sublimierten 57.4% Zr, 26.1 Cl; mit 5.9 Al Summe 89.4, Rest O; also $ZrCl_2 : Zr : ZrO_2 : Al_2O_3 = 1 : 0{,}26, 0.45, 0.30$. O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 112).

B. $ZrCl_3$. *Zirkoniumtrichlorid.* — S. a. BAILEY bei Darst. 3. von $ZrCl_4$. — Noch nicht völlig rein erhalten. Etwas $AlCl_3$ ist wahrscheinlich koordinativ gebunden. — Red. von $ZrCl_4$ mit Al in Ggw. von $AlCl_3$ (katalytisch und als Lösungsmittel wirksam). [Über andere Reduktionen s. a. unter $ZrCl_4$.] Man bringt ein inniges Gemisch von $ZrCl_4$ mit der ber. Menge feinen fettfreien [Erhitzen in der Leere] Al-Pulvers bei Ggw. von trocknem Cl in ein trocknes (Leere, 300°) Schießrohr von 60 cm Länge und 18 mm Weite, das im oberen Teil über einer Einschnürung und einem ausgeglühten losen Asbestpfropfen sublimiertes $AlCl_3$ (mehrere Stdn. in der Leere von HCl befreit) enthält, evakuiert bis auf etwa 10 mm, schm. ab, erhitzt den oberen Rohrteil auf 190°, sodaß $AlCl_3$ in den unteren sublimiert, öffnet das Rohr, evakuiert HCl, schm. zu, verteilt die Rk.-Mischung über die ganze Rohrlänge, erhitzt mit verschraubtem Schutzmantel im Schießofen auf 250° bis 330° unter öfterem Hin- und Herneigen des Rohres, löst die Krusten durch Klopfen von der Wandung, sodaß die braune bis schwarze Mischung pulverig wird, füllt das Rohr mit CO_2, erhitzt an der Pumpe 4 bis 6 Stdn. auf 280° bis 330° unter 5 bis 10 mm Druck im zylindrischen Al-Blockofen, bis $AlCl_3$ und $ZrCl_4$ absublimiert sind, füllt das Rohr wieder mit CO_2 und sprengt oberhalb des rotbraunen Rückstands ab. Bei ganz gleichen Bedingungen sind die Prodd. nach Aussehen, Farbton und Zus. etwas verschieden. Übsch. oder gröberes Al-Pulver (z. B. Grieß) ergibt dunklere, wahrscheinlich Cl-ärmere Prodd. Auch schwarzes amorphes Zr kann beigemengt sein. RUFF u. WALLSTEIN (103). Die Rk. beginnt bei 240°. Die reinen Ausgangstoffe dürfen Feuchtigkeit auch nicht in Spuren enthalten. Zu wenig $AlCl_3$ beeinträchtigt die gute Mischung der Stoffe bei der Rk., damit deren Vollständigkeit und die Größe der Ausbeute. RUFF u. WALLSTEIN (97). Die Wrkg. des $AlCl_3$ haben PCl_3, $SiCl_4$, $SbCl_3$ nicht. RUFF u. WALLSTEIN (100).

Braun; bei 120facher Vergrößerung deutlich kristsch. D.[18] 3.0. — Vorsichtiges Erhitzen unter Luftabschluß zers. nach $2ZrCl_3 \rightleftarrows ZrCl_4 + ZrCl_2$ ohne Schm. und ohne wesentliches Verdampfen von $ZrCl_3$ unter Dunklerfärbung. Der schwarze Rückstand besteht aus $ZrCl_2$ mit etwas Zr und wird in Berührung mit $ZrCl_4$-Dampf beim Abkühlen wieder heller. — An der Luft entsteht Oxychlorid, beschleunigt durch Feuchtigkeit; beim Erhitzen unter Verglimmen ZrO_2 neben weißen Nebeln von $ZrCl_4$.

W. zers. schnell unter Entw. von H und B. einer kaffeebraunen Lsg., die allmählich farblos wird, bei größerer HCl-Konz. länger beständig ist.

Die wss. Lsg. gibt beim Eindampfen $ZrOCl_2,8H_2O$. Sie hat im wesentlichen die Rkk. der Zr^{IV}-Oxychloridlsgg., red. aber, scheidet As, Sn, Bi, Pb fein verteilt kolloid aus der wss. Lsg. der Chloride und des As_2O_3 aus, vorübergehend auch Zn; red. Cr^{III} und Cu^{II} zu Cr^{II} und Cu^{I}, etwas $K_3Fe(CN)_6$ zu Berlinerblau, $HgCl_2$ zu HgCl und Hg. — NaOH oder NH_3 geben beim Einwerfen von $ZrCl_3$ einen vorübergehend braungelben Nd., unl. im Übsch. des Fällungsmittels, wohl $Zr(OH)_3$, das sich schnell in $Zr(OH)_4$ verwandelt. — Fl. NH_3 scheint angelagert zu werden. — Verd. HNO_3 löst unter Entw. von H farblos; konz. oxydiert unter Feuererscheinung.

S verbindet sich bei höherer Temp. zu einem braunen unl. Körper. Fl. SO_2 löst nicht; konz. H_2SO_4 unter Entw. von HCl und H zu $Zr(SO_4)_2$. — HCl gibt eine einigermaßen beständige Lsg. Die Chloride des S, $TiCl_4$, $SiCl_4$ und $SbCl_5$ verändern bei gewöhnlicher Temp. nicht oder sehr langsam. $AsCl_3$ wird erst bei höherer Temp. im geschlossenen Rohr red. RUFF u. WALLSTEIN (110).

Wasserfreier A. löst unter H-Entw. zu einer tiefbraunen Fl., die beim Verdunsten ein braunes Öl hinterläßt, das W. unter Zischen und B. von H zu $Zr(OH)_4$ zers. Benzol, Toluol, CS_2 wirken nicht. Auch Ae., organische Säuren und Amine verhalten sich wie gegen $ZrCl_4$. RUFF u. WALLSTEIN (112). — Gef. neben $ZrCl_3$ 2.65 bis 4.84 % Al als $AlCl_3$ und meist Al_2O_3. [Einzelzahlen und Auswertung der Analysen s. im Original.] RUFF u. WALLSTEIN (106).

C. $ZrCl_4$. *Zirkoniumtetrachlorid.* a) *Darstellung.* — Nun folgen die Angaben unter I. auf S. 29 und 30 mit den Ergänzungen:

Zu S. 29, Z. 2 v. u. (Darst. 1.). — Man mischt fein gepulvertes natürliches ZrO_2 (Zirkonfavas) mit übsch. Mg, erhitzt im scharf getrockneten H-Strom im eisernen Rohr, entfernt aus dem schwarzen Pulver Mg durch NH_4Cl, MgO und Fe durch HCl, Si durch w. verd. KOH, trocknet den Rückstand scharf in H-Atm. und erhitzt im trockenen Cl-Strom. $ZrCl_4$ sublimiert. Titansuboxyd (unter Umständen auch unverändertes Silikat und Oxyd) bleiben zurück. E. WEDEKIND (*Ber.* **43**, (1910) 295).

Zu S. 30, Z. 2 v. o. (Darst. 3.). — Auch PAIJKULL (I, 21). Man sublimiert im H-Strom um und schm. im CO_2-Strom. WEIBULL (I, 34). Das Gemenge von ZrO_2 und C wird in einem el. Ofen festgestampft und mit dem Lichtbogen erhitzt, bis die Rk.-M. als Erhitzungswiderstand dienen kann. G. SIEBERT u. E. KORTEN (*D. R.-P.* 355485, 14. 12. 1920).

Zu S. 30, Z. 3 v. o. — Erhitzen von Zirkon oder Zirkit (Gemenge mit Baddeleyit) mit C im Cl-Strom ergibt meist ein lockeres Pulver mit augenscheinlich viel $ZrOCl_2$. Es ist durch $FeCl_3$ dunkelbraun. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 290 [I]).

Zu S. 30, Z. 5 v. o. — Die aus Zirkon entstandene Verb. ist durch Umsublimieren in trocknem Cl in Vorlagen mit abnehmender Temp. nicht frei von Fe und Si sowie Spuren eines rötlich-braunen Körpers zu erhalten, in dem Zr : Cl höher oder niedriger als 1 : 4 ist. G. H. BAILEY (*Proc. Roy. Soc.* **46**, (1889) 81). Man schm. gepulvertes Zirkon mit $KHSO_4$, laugt mit W., filtriert, trocknet, schm. mit NaOH in einer Ni-Schale, digeriert mit W., filtriert, mischt mit gepulverter Stärke und Melasse zu einem dicken Teig, rollt in Kügelchen von etwa 1 cm Dm., trocknet langsam im Luftbad, verkohlt im bedeckten Ag-Tiegel und erhitzt im langen Verbrennungsrohr stark im trocknen Cl-Strom. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 816).

Zu S. 30, Z. 7 v. o. (Darst. 5.). — Aus ZrO_2 im S_2Cl_2-Strom beim Erweichungspunkt des Glases. ROY D. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1244). Etwas mühsamer als bei Anw. eines Cl-S_2Cl_2-Stromes [Verf. 5ª]. Man leitet S_2Cl_2 bei Rotglut über ZrO_2, läßt einige Minuten trocknes Cl über das durch beigemengten S dunkelbraune, beinahe schwarze Rk.-Prod. streichen und dest. im Cl-Strom. Schnelle Umwandlung erfordert S_2Cl_2 in reichlicher Menge. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 57). — 5ª. Es folgen die Angaben S. 30, Z. 7 bis 12 v. o.

unter Umänderung von SCl_2 in S_2Cl_2 mit folgenden Ergänzungen: Das Gemisch von S_2Cl_2 und Cl greift nicht weit unter Rotglut an. Das Cl wird durch H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet und strömt dann durch S_2Cl_2, das auf etwa 50° erhitzt ist. Im Anfange erscheinen in den k. Teilen der Röhre (aus Jenaer Glas) perlmutterglänzende Kristalle, die mit zunehmender B. von $ZrCl_4$ unansehnlicher werden; sie werden bald schön rot durch beigemengtes SCl_2. Bei genügend schneller Dest. des S_2Cl_2 kann man in 30 Minuten etwa 10 g ZrO_2 umsetzen. F. BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 560). — 5[b]. Aus ZrO_2 und C im Cl-S_2Cl_2-Strom bei heller Rotglut. H. DEUTSCH für CONSORT. FÜR ELEKTROCH. IND. (*D. R.-P.* 408171, 12. 3. 1921).

Zu S. 30, nach Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — 6[a]. Aus ZrO_2 und CCl_4 beim Sdp. des S etwas langsam, schneller in Dunkelrotglut. Nicht aus natürlichen Zirkonen. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **104**, (1887) 113). [S. dazu S. 695]. Das Verf. ist unbrauchbar. L. MEYER u. WILKENS (*Ber.* **20**, (1887) 681). Man erhitzt frisch ausgeglühtes ZrO_2 in einem Porzellanrohr, das an der Erhitzungsstelle mit Asbestschnur umwickelt und in ein Eisenrohr eingeschoben ist, nach Verdrängen der Luft durch trocknes Cl, auf 800° in einem mit CCl_4 beladenen sehr langsamen Cl-Strom. So erhält man gut krist. dicke und von etwa verunreinigendem $TiCl_4$ freie Stücke, wenn der Teil des Rohrs, in dem sich $ZrCl_4$ verdichtet, anfangs auf 140° gehalten wird. Sich etwa bildendes $ZrOCl_2$ zerfällt bei 600° in ZrO_2 und $ZrCl_4$. Eiserne App. werden angegriffen, weil $ZrCl_4$ leicht W. anzieht. D. LELY JR. u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 223). Man arbeitet mit Zirconia alba des Handels bei 800° im Porzellanrohr, VAN ARKEL u. DE BOER (I, 290); bei 450° bis 500° (el. durch Nichromdraht) im sorgfältig getrockneten App. mit solcher Geschwindigkeit des Cl, daß die Blasen gerade noch gezählt werden können, sublimiert mehrfach in Cl, unter Zurückhalten von mitgerissenem ZrO_2 durch Glaswolle, bis das verunreinigende flüchtigere $FeCl_3$ entfernt ist, und verdrängt schließlich bei Zimmertemp. das Cl durch trockene Luft. Die Rk. beginnt schon etwas über 300°. Ausbeute vor dem Sublimieren 1 g in 1 Stde. [Weitere Einzelheiten über Verf. und App. der Darst. der für die Best. des At.-Gew. gebrauchten Verb. im Original.] F. P. VENABLE u. J. M. BELL (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1600). Die Darst. benutzen auch G. T. MORGAN u. A. R. BOWEN (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 1256) sowie A. VOIGT u. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 303). Dem $ZrCl_4$ (gut krist. zusammenhängende M.) mengen sich häufig bedeutende Mengen Hexachloräthan bei. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (I, 290; *Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 347). Bei Abwesenheit von Fe kann die Farbe, besonders in den kältern Teilen des Rohrs, braun sein, vielleicht durch $ZrCl_3$. VAN ARKEL u. DE BOER (I, 290). — 6[b]. Man leitet $COCl_2$ bei 400° bis 500° langsam über ZrO_2 im Jenaerrohr. $ZrCl_4$ setzt sich kristsch. am Ende des Rohrs ab. Oxychlorid wird nicht gebildet. CHAUVENET (I, 88; I[a], 437). Man behandelt Zirkon unter 1250° mit $COCl_2$, um $FeCl_3$ zu entfernen, wiederholt die Einw. bei 1300° und rektifiziert bei 500°, wobei $MgCl_2$ und $CaCl_2$ zurückbleiben. J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1153).

Zu S. 30, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — 7[a]. Erhitzen von $ZrO_2,ZrOCl_2$ im HCl-Strom über 600°, CHAUVENET (II, 1235; III, 542); von $ZrOCl_2$ [im Cl-Strom?] auf 600°, LELY u. HAMBURGER; auf 420°. $ZrOCl_2$ muß vorher im trocknen HCl-Strom bei 200° vollständig entwässert sein. Ausbeute weniger als 10% der ber. VENABLE u. BELL (1600).

Zu S. 30, Ende von Darst. 8. im 1. Absatz. — Vgl. auch S. 13 u. 681. Man leitet Cl bei 300° über das Carbid, WEDEKIND (296); bei 500° bis 550° im SiO_2- oder Alund-Schiffchen im SiO_2-Rohr. Die Verunreinigungen des Carbids (Fe, Ti, Si) gehen in das $ZrCl_4$ über. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 216). Darst. 8. führt schneller als andere zum Ziel. $ZrCl_4$ entsteht schon bei 250°, die Hauptmasse bei 300° bis 400°. Zum Schluß wird auf Rotglut erhitzt.

Ausbeute fast die ber. RUFF u. WALLSTEIN (100, 101). — 9. Die letzten Spuren von verunreinigendem Fe sind nicht durch Krist., sondern nur durch mehrfaches Sublimieren zu entfernen. Wichtig für die Best. des At.-Gew. VENABLE u. BELL (1602).

Zu S. 30, Ende des 1. Absatzes. — Auch aus der Lsg. von $Zr(OH)_4$ in konz. HCl krist. nicht $ZrCl_4$, sondern $ZrOCl_2,8H_2O$ [s. dieses]. — Kann in Lsg. bestehen [s. S. 702]. BRITTON.

b) *Eigenschaften.* — So lies auf S. 30, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu. S. 30, Z. 2 im 2. Absatz. — Nach (5) rein weiße glänzende Kristalle. MORGAN u. BOWEN; nach (6) durchsichtige Kristalle, fast 12 mm lang. E. F. SMITH u. H. B. HARRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 655). Nach (8) schwach gelblich, RUFF u. WALLSTEIN (101); nur das bei verhältnismäßig niedriger Temp. kondensierte feine Pulver, da es durch Anziehen von W. etwas Oxychlorid bildet, nicht die bei etwa 200° kondensierte dichte M. großer Kristalle. COOPER (217). — Hat nach der Unlöslichkeit in fl. Cl wahrscheinlich ein Ionengitter. W. BILTZ u. E. MEINECKE (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 5); A. VOIGT u. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 303). — D. 2.803. VENABLE u. BELL (1606). Mol.-Vol. des sublimierten bei Zimmertemp. 83.1. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*); bei W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 308). — Verflüchtigt sich bei etwa 250°. G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42** (1923) 929). — Unschmelzbar. W. BILTZ u. E. KEUNECKE (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 176). — Wäre geschm. wohl ein el. Leiter. VOIGT u. BILTZ.

Zu S. 30, Z. 3 im 2. Absatz. — Scheint leichter zu dissoziieren und sich zu zers. als $SiCl_4$. BAILEY. Die Schmelze dürfte noch weniger als die des $HfCl_4$ und $ThCl_4$ dissoziiert sein. W. BILTZ u. W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 294). Bleibt in CO_2-Atm. bis 500° unverändert, gibt dann Cl ab und lagert auf die am Boden des Rohrs liegende M. ein lockeres Sublimat ab. Bei 700° explodiert das Rohr. VOIGT u. BILTZ (303). — Erhitzen oder Gase red. nicht zu Zr. VAN ARKEL u. DE BOER (347). NH_3 wird in der Kälte adsorbiert. WEIBULL (I, 34). NO_2 und die Dämpfe von Königswasser reagieren nicht, MATTHEWS (819); CCl_4 nicht. VENABLE u. BELL (1606). Fl. Cl löst nicht, VOIGT u. BILTZ (303); ebenso fl. H_2S. Beide wirken auch sonst nicht ein. BILTZ u. KEUNECKE (172, 176). — Im Schießrohr in der Leere liefern in Ggw. von $AlCl_3$: Se bei 300° bis 350° $ZrSe_2$ neben etwas Zr; gelber P, der leichter wirkt, bei 250° bis 280° ein Prod., das beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender P-Flamme verglimmt und einen schwarzen in konz. Säuren unl. Rückstand (wohl ZrP_2) hinterläßt; fein gesiebtes Mg-Pulver bei 300° bis 330° $ZrCl_3$, das von $MgCl_2$ nicht zu trennen ist, und ein wenig Zr; staubfeines Al bei 240° verunreinigtes $ZrCl_3$ [s. a. bei diesem]; Zinkstaub bei 300° $ZrCl_3$, das durch ZrO_2 und nicht abdestillierbares $ZnCl_2$ verunreinigt ist; Bi ein Prod., aus dem W. kolloides Bi abscheidet; Hg bei 350° eine fl. rotbraune, k. schmutzig graugrüne M. (irgendein Red.-Prod.) und im oberen Rohrteil schillernde goldgelbe Tröpfchen, wahrscheinlich eine feste kolloide Lsg. von Hg. As bildet etwas $AsCl_3$, verfärbt aber die M. nicht deutlich. Sb, Sn und Pb wirken nicht sichtbar. $AlCl_3$, das zugleich Lösungsmittel ist, läßt sich als Katalysator durch PCl_3, $SiCl_4$, $SbCl_3$ nicht ersetzen. RUFF u. WALLSTEIN (96). Glühendes W reagiert nicht. VAN ARKEL u. DE BOER. Beim Erhitzen eines W-Fadens in einem Gemenge von H und $ZrCl_4$-Dampf wächst er kristsch. durch Zr-Abscheidung. H. FISCHVOIGT u. F. KOREF (*Z. techn. Phys.* **6**, (1925) 296). Wahrscheinlich war H verunreinigt (z. B. durch N), sodaß die Einkristalle nicht aus hexagonalem Zr, sondern aus regulärem Nitrid usw. bestanden. VAN ARKEL u. DE BOER (350). Fe wird in Ggw. von Feuchtigkeit angegriffen. LELY u. HAMBURGER. — SeO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 in mol. Mengen liefern bis 350° im evakuierten Rohr die Chloride neben ZrO_2; MoO_3 etwas

langsamer bei etwas erhöhter Temp. unter Verminderung der Wertigkeit. Glas wird über 350° stark angegriffen unter B. von ZrO_2 und $SiCl_4$. RUFF u. WALLSTEIN (101, 102, 97). Glas wird vom sublimierenden angegriffen. BAILEY.

Zu S. 30, Z. 4 im 2. Absatz. — An feuchter Luft bildet sich $ZrOCl_2$,aq., nach längerer Zeit $ZrOCl_2$,ZrO(OH)Cl,aq. WEIBULL (I, 33).

Zu S. 30, Z. 5 im 2. Absatz. — Statt „Verb. B." lies „Verb. C, c)" [$ZrOCl_2,8H_2O$]. — W. zers. sofort zu etwa 90%. Bei jeder Temp. bildet sich $ZrOCl_2,8H_2O$. Das von VENABLE behauptete Gemenge von $ZrCl_4$ und $ZrOCl_2$ entsteht nicht. CHAUVENET (II, 1236, 822; III, 544, Fußnote, 538). Die Hydrolyse führt zu $ZrOCl_2$,aq, dann sehr langsam zu $ZrO_2,ZrOCl_2$,aq. Die erste Verb. ergibt sich als Knickpunkt der Kurve aus den Leitfähigkeiten von 0.01 n. $ZrCl_4$ und den Mengen NaOH, die zum Neutral. der frei werdenden HCl nötig sind, sowie aus den Wärmetönungen beim Mischen von n/40. $ZrCl_4$ und n/40. NaOH. CHAUVENET (VI, 632; IX, 80).

Zu S. 30, Z. 7 im 2. Absatz. — Lösungswärme in n. HCl 56.3 WE. CHAUVENET (I[a], 439; V, 129). Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. 1081. CHAUVENET (II, 1236; III, 543). Einw. von $NaC_2H_3O_2$ und NaC_2O_4 auf die Lsg. s. S. 703.

Zu S. 30, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — Abs. Ae. löst schwierig bei anhaltendem Kochen am Rückflußkühler. P. SCHIER bei W. DILTHEY (*J. prakt. Chem.* [2] **111**, (1925) 149). Auf die äth. Lsg. wirken nicht NO_2, Dämpfe von Königswasser, S_2Cl_2, PCl_3, PCl_5, $(CN)_2$, HCN, CNCl, Aceto- und Benzonitril. MATTHEWS (819).

Zu S. 30, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Diese Additionsverbb. sind amorphe Ndd. Luftbeständig, mit Ausnahme der niedrigern Ammoniakate sowie der Pyridin- und Chinolinverb. Erhitzen an der Luft spaltet leicht in ZrO_2 und das Aminchlorhydrat. W. zers. Alkalihydroxyde fällen $Zr(OH)_4$. — Saure Amide (Acetamid, Benzamid) und Diphenylamin geben keine Ndd. MATTHEWS (838, 837). — Pyridin löst leicht (bei 19° enthalten 100 ccm Lsg. etwa 21g$ZrCl_4$) und unter lebhafter Erwärmung (56.3 WE.). CHAUVENET (V, 129; IX, 61). [Weiteres S. 751.]

Zu S. 30, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — β-Diketone (Dibenzoylmethan, Benzoylaceton, Acetylaceton) ersetzen beim Erhitzen der Lsg. in Chloroform oder Benzol 3Cl-At. durch die Ketonreste, das vierte At. auch bei Übsch. an Diketon und langer Dauer nicht. Das Verhalten ähnelt dem der Diketone gegen $SiCl_4$ und $TiCl_4$ und ist verschieden von dem gegen seltene Erdmetallchloride. G. T. MORGAN u. A. R. BOWEN (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 1253). [S. a. W. DILTHEY (*J. prakt. Chem.* [2] **111**, (1925) 149) sowie unter Zr und C.]

Zu S. 30, Ende von Abschnitt I. — Gef. nach (5) 39.64% Zr, 60.02 Cl; nach (5[a]) 39.48, 60.61 (ber. 38.95, 61.04); nach (6) 37.52, 61.62 (ber. 38.79, 61.21). Die Ergebnisse von 3 oder 4 Analysen stimmen sehr genau überein. SMITH u. HARRIS. Gef. nach (6[a]) 60.8 Cl (ber. 61.0). VOIGT u. BILTZ.

II. Zirkoniumoxychloride. Oder **Zirkonylchloride.** A. *Allgemeines und Verschiedenes.* — So lies auf S. 30, Z. 1 im letzten Absatz und fahre fort: — Außer den Hydraten des normalen Zirkonylchlorids [s. unter C.] besteht seine komplexe Verb. mit ZrO_2. [Über die Konstitution s. unter D.] CHAUVENET (II, 1237; III, 544). Es bestehen [außer basischen Prodd., die nicht untersucht wurden] $ZrOCl_2$ mit 2, 4, 6, 8 Mol. H_2O und $ZrOCl_2,2HCl,5^1/_2H_2O$; dagegen nicht: $Zr_3O_4Cl_4$ und $ZrOCl_2$ mit 3, $4^1/_2$, $6^1/_2$, 9 Mol. H_2O. H. LANGE (*Z. Naturw.* **82**, (1910) 34). [S. a. ADOLF u. PAULI unter C[2], k).] — Über Gewinnung aus Mineralien s. S. 13, 680, 682. Über die hypothetische B. beim Plastischmachen von ZrO_2 [S. 691] s. O. RUFF u. J. MOCZALA (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 205). — Frisch bereitete wss. Lsgg. des Oxychlorids mit 1.737 Cl auf 1ZrO_2 sind klar und viel weniger hydrolytisch gespalten als die beim Titrieren mit NaOH [S. 702]

entstehenden trüben Lsgg. von gleichem p_H. Oxychloride bilden sich, wie durch NaOH, auch bei Zusatz von Borax zu $ZrCl_4$-Lsg. [S. 703]. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 139). Über B. stark basischer Oxychloride durch $NaC_2H_3O_2$ und $Na_2C_2O_4$ in $ZrCl_4$-Lsg. s. S. 703; über die eines gel. Oxychlorids beim Zufügen von NaOH zu dextrosehaltiger $ZrCl_4$-Lsg. und eine komplexe Verb. mit Dextrose s. S. 705. — Dazu die Angaben auf S. 30, Z. 5 bis 1 v. u. und S. 31, Z. 1 bis 3 v. o.

B. *Körper mit zweifelhafter Formel.* a) *Sog. Metazirkoniumchlorid. Hydrogel.* — Es folgen die Angaben auf S. 30 im vorletzten Absatz und: — Bei der Unters. der Oxychloride wurde mehrmals die B. eines Hydrogels beobachtet. Es entsteht schwieriger als bei den Br- und J-Verbb. VENABLE u. BASKERVILLE (324). Wird $ZrOCl_2,8H_2O$ in trockner Luft erhitzt, so werden von 100° ab die Kristalle von W. nicht mehr gel., sondern unter Abscheidung basischer Prodd. zers. LANGE (32). — Eine Verb., von der es nicht sicher ist, ob sie ebenfalls Metazirkoniumchlorid ist, entsteht, wenn nach mehreren Anschüssen von $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$ die Lsg. gummiartig zu werden anfängt, und man nun A. zusetzt. Der amorphe Nd. ist sll. in W., und die Lsg. gibt die gewöhnlichen Rkk. auf Zr, sowie einen Nd. mit Sulfaten (wie $Zr_5O_8Cl_4$). RODD (404).

b) $ZrO_2,3ZrCl_4$ (?). *Bzw.* $ZrOCl_2,ZrCl_4$ *oder* Zr_2OCl_6(?). — Es folgen die Angaben im 2. Absatz von S. 31. — Verfährt man so bei 600° bis 750°, so verflüchtigt sich schnell $ZrCl_4$, und es bleibt ein kleiner Rückstand von ZrO_2. CHAUVENET (III, 541). — Dann ist anzufügen:

c) $ZrOCl_2,ZrO(OH)Cl$, aq. — Aus $ZrCl_4$ bei langem Stehen an feuchter Luft [S. 728]. WEIBULL.

C. $ZrOCl_2$. *Normales Zirkonylchlorid.* C¹. *Allgemeines.* — So lies auf S. 31, Z. 1 im 3. Absatz und fahre gleich fort: — Die Verb. ist das erste Prod. der Hydrolyse von $ZrCl_4$. Die Kurve der Wärmetönungen bei Einw. von NaOH auf $ZrCl_4$ in n/40. Lsgg. entspricht im Knickpunkt der Verb. Der Gefrierpunkt einer Lsg. $ZrCl_4 + 2NaOH$ ist derselbe (—2.35°) wie der eines Gemisches $ZrOCl_2 + 2NaCl$ (—2.33°). CHAUVENET (VI, 632; IX, 81). — Die wasserfreie Verb. ist nicht bekannt. Mit den Lösungswärmen und den Mol.-Geww. der verschiedenen Gemische von $ZrOCl_2$ und W. als Koordinaten erhält man eine Kurve, die nur für 2, 3, 5, 6 und 8 Mol. H_2O Knickpunkte aufweist. Dargestellt konnten die Hydrate mit 2, 3, 5, 6 und 8 Mol. H_2O werden. CHAUVENET (II, 822; III, 538).

C². *Einzelheiten.* — Lies in folgender Anordnung: [Die Angaben, bei denen in der Literatur der H_2O-Gehalt nicht erwähnt ist, sind, außer i), unter g) gebracht.]

a) *Wasserfrei.* (?) — Aus den Hydraten nicht zu erhalten. CHAUVENET (II, 1234). — Aus den wasserhaltigen Verbb., zuletzt bei 200° [180° bis 210°, F. P. VENABLE (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 120 [II])] im trocknen HCl-Strom. VENABLE u. BELL (1600). — Es entsteht über b) $ZrO_2,ZrOCl_2$. CHAUVENET (II, 823; III, 540). — Die Dissoziation in ZrO_2 und $ZrCl_4$ beginnt bei 300° bis 350° und ist reichlich bei 420°. VENABLE u. BELL.

b) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man erhitzt g) [s. a. dieses] im trocknen HCl-Strom auf 150° [100° bis 150°, CHAUVENET (II. 823; IX, 540)], hält diese Temp. 1 Stde. aufrecht, läßt in HCl erkalten und schickt zuletzt trockne Luft durch das Rohr. LANGE (33). $ZrCl_4$ entsteht nicht. CHAUVENET. — Ll. in. Wasser. LANGE. Lösungswärme + 16 WE. CHAUVENET (II, 823; III, 541). Bei 150° im HCl-Strom entsteht $ZrO_2,ZrOCl_2,3H_2O$, bei 230° ohne H_2O. CHAUVENET (II, 1235; III, 542). — Gef. bei sofortiger Analyse (Mittel aus je 3 Best.) 49.93% ZrO, 33.50 Cl, 16.53 H_2O, Summe 99.96, (ber. 49.93, 33.20, 16.87). LANGE.

c) *Mit* 3 *Mol.* H_2O [?]. — Die Angaben im 3. Absatz auf S. 31 sind durch folgende zu ersetzen: — Das Hydrat ist auf den angegebenen Wegen wohl nicht zu erhalten. [S. a. unter a) und b).] — 1. Aus allen Hydraten beim Krist. aus starker HCl. VENABLE (II, 120). — 2. Aus g) [das in der anhaftenden übsch. HCl leicht schm., VENABLE (II, 120)] (dargestellt aus $Zr(OH)_4$ und konz. HCl) bei 100° bis 125° im [schnellen, VENABLE (II, 124)] HCl-Strom.

Venable (I); F. P. Venable u. Ch. Baskerville (*J. Am. Chem. Soc.* **20** (1898) 322). HCl wird zuletzt durch trockne Luft verdrängt. Venable (II). Bei 100° in HCl nach b) wird in keinem Falle c) erhalten. Das Prod. weist (Mittel aus je 3 Bestt.) 40.11% Zr und 36.00 Cl auf, also Zr : Cl = 1 : 2.294. Lange. — 3. Aus f) bei 105° im HCl-Strom. Venable u. Baskerville (323). — 4. Linnemann (*Chem. N.* **52**, (1885) 224) hat durch Behandeln der aus der Lsg. von $Zr(OH)_4$ in konz. HCl abgeschiedenen Kristalle mit A. und Ae. einen schneeweißen seidigen kristsch. Körper erhalten, der 50% Glührückstand gab. Konz. HCl scheidet aus konz. $ZrOCl_2$-Lsg. das 8-Hydrat ab (an gewöhnlicher Luft getrocknet). Chauvenet (II, 822; III, 539). — 5. Aus g) durch zweimonatiges Stehen über H_2SO_4 bei Sommertemp. unter gelegentlichem Absaugen der W.-Dämpfe. Venable u. Baskerville. — Wird bei 180° bis 210° wasserfrei, Venable; Venable u. Baskerville (326). L. in W. zu einer klaren farblosen Fl. Venable u. Baskerville (322). — Gef. nach (1) 38.99% Zr, 29.98 Cl (ber. 39.12, 30.66), Venable, Venable u. Baskerville (323); nach (2) bestätigen die Bestt. von ZrO_2 und Cl die Formel, Venable u. Baskerville (322); nach (3) ziemlich gut, nach (5) gef. 53.30% ZrO_2 (entspricht nahezu der Formel). Venable u. Baskerville (322).

d) *Mit* $3^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Auf S. 31 hinter dem 3. Absatz einzufügen. — Aus f) oder g) bei 15° in trockner Leere oder bei 50° im trocknen Luftstrom. — Lösungswärme in W. + 9 WE. B.-Wärme aus b) 7 WE. Chauvenet (II, 822; III, 540).

e) *Mit* 4 (*oder* $4^1/_2$?) *Mol.* H_2O. — So lies im 4. Absatz auf S. 31, lasse diesen folgen und füge an: — Die Angabe, daß aus g) $3^1/_2$ Mol. H_2O entweichen, trifft nicht zu. — Man erhitzt g) [vgl. S. 731] im Platinschiff in einem kurzen Verbrennungsrohr, das durch ein mit Paraffinum liquidum gefülltes weiteres Glasrohr führt, auf 60° im trockenen Luftstrom und hält die Temp. 1 Stde. konstant. — Gef. (Mittel aus je 3 Best.) 42.72% ZrO, 28.38 Cl, 28.92 H_2O, Summe 100.02 (ber. für das 4-Hydrat 42.73, 28.40, 28.87). Lange (31).

f) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Den 5. Absatz auf S. 31 lies folgendermaßen: — Der nur ausgepreßte Nd. hat $6^1/_2$ Mol. H_2O. Paijkull (I, 23). — 1. Aus g) schnell an trockner Luft. Chauvenet (II, 822; III, 539). — 2. Man tropft die konz. wss. Lsg. von g) in konz. HCl, wäscht und kocht mit ihr, wäscht mit 9 T. Ae. + 1 T. A. und trocknet zwischen Fließpapier. Danach kann noch über KOH gebracht werden. Venable u. Baskerville (323). Aus wss. Lsg. von g) durch konz. HCl. Paijkull (II); Venable (II, 120). Es fällt g). Chauvenet. — 3. Eintropfen der konz. HCl-Lsg. von ZrO_2 in HCl. Paijkull (I). — Weißer käsiger amorpher Nd. Paijkull. Seidige Kristalle oder weiße M. sehr feiner Kristalle. Venable u. Baskerville. Lösungswärme in W. + 0.7WE., Bildungswärme aus b) 15.3, aus d) 8.3 WE. Chauvenet (II, 823; III, 541).

g) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Gleich hier hinter lies auf S. 31 im 2. Absatz v. u.: — Die Formel kommt den nach (1) oder (2) erhaltenen Nadeln oder dicken Kristallen zu, wenn sie gepulvert und bei 15° an der Luft bis zum gleich bleibenden Gew. getrocknet werden. Chauvenet (II, 822; III, 538).

α) *Darstellung.* — Auf S. 31 im 2. Absatz v. u. ergänze die Darstt. 1. und 2. durch folgendes: — 1. Aus den wss. Lsgg. der Hydrate. Venable (II, 120). Bei 1. und 2. kann die Lsg. durch Erhitzen oder Kochen konz. werden, oder man kann in der Kälte verdunsten. Chauvenet (II, 822; III, 538). Schnelles Abpressen zwischen Papier. Weibull (I, 35). — 2. Krist. der HCl-Lsg. von $ZrCl_4$ [über H_2SO_4?]. Gut auszupressen. Paijkull (I, 24). Man löst $Zr(OH)_4$ (erhalten durch Fällen des käuflichen, mit etwas Al verunreinigten Zirkoniumnitrats mit überschüssiger KOH und Waschen mit W.) in übsch. konz. HCl, dampft ein, bis ein herausgenommener Tropfen am Glasstab leicht krist., läßt unter ständigem Rühren erkalten, saugt ab, wäscht mit konz. HCl, dann mit Ae. und trocknet zwischen Fließpapier. Lange. Rein: Man löst reinstes ZrO_2 des Handels (Merck) in $HFl + H_2SO_4$, erhitzt bis zur Entw. von SO_3-Dämpfen, verd. mit W., fällt zweimal mit NH_3, wäscht sorgfältig, löst in HCl, ver-

setzt mit konz. HCl, bis ein Nd. zu fallen beginnt, löst diesen durch Erhitzen, dampft die Lsg. auf $^1/_3$ des Vol. ein, nutscht die seidenglänzenden langen Nadeln der Verb. ab, wäscht mit konz. HCl und krist. zehnmal aus reinster HCl um. L. Moser u. R. Lessnig (*Monatsh.* **45**, (1924) 327). Man rührt $Zr(OH)_4$ mit k. W. zu einem dünnen Brei an, gibt langsam unter Rühren verd. HCl zu, läßt bei Zimmertemp. sich vollständig lösen, filtriert durch ein gehärtetes Filter, dampft zur Krist., vervollständigt diese durch Kühlen mit Eis, saugt ab, wäscht mit wenig eiskalter 20 %ig. HCl und krist. mehrmals aus 20 %ig. HCl um. In Ggw. von verhältnismäßig wenig H_2SO_4 erhält man beim Eindampfen oder Fällen mit konz. HCl schmierige MM., die sich von Mutterlauge durch Absaugen oder Zentrifugieren nicht trennen lassen. O. Hönigschmid, E. Zintl u. F. González (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 298). Man löst $Zr(OH)_4$ des Handels in konz. HCl, filtriert, dampft zur Krist. ab, krist. aus h. konz. HCl um [vgl. C, c) auf S. 31], bis KSCN kein Fe mehr anzeigt (etwa 30 mal), dann noch mehrmals (etwa 10 mal) in Quarzgefäßen, krist. in diesen aus möglichst wenig W. um und trocknet über NaOH oder H_2SO_4. F. P. Venable u. J. M. Bell (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1599). Man löst rohes $Zr(OH)_4$ in konz. HCl, engt stark ein, fügt etwas konz. HCl zu, läßt krist., saugt ab, wäscht mit HCl (1 : 1) und krist. noch zweimal aus HCl (1 : 1) um. Melvin M. Smith u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 1765). Man läßt die wss. Lsg. der aus $Zr(OH)_4$ und HCl erhaltenen Verb. langsam über H_2SO_4 verdunsten und trocknet auf porösem Ton oder Fließpapier. Venable u. Baskerville (321).

Zu S. 31, Z. 2 und 1 v. u. im vorletzten Absatz. — Darst. 4. auf S. 31 ist zu streichen. — 4. Aus der Lsg. von $4ZrO_2,3SO_3,15H_2O$ in HCl beim Verdunsten über H_2SO_4 und KOH zunächst. O. Hauser u. H. Herzfeld (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 374). — 5. Aus der wss. Lsg. von $ZrCl_3$ beim Eindampfen in langen weißen Nadeln. Ruff u. Wallstein (111). — 6. Aus Zirkon und Zirkit. [Siehe S. 680.] Man schm. gepulverten Zirkon im Ni-Tiegel mit NaOH und NaFl, wäscht, löst in HCl, filtriert, verdampft zur Trockne, löst in verd. HCl, filtriert, wiederholt dies zwei- oder dreimal, fällt mit NH_3, wäscht, löst in HCl und krist. mehrmals aus der sd. konz. HCl. Um noch anhaftende Spuren SiO_2 zu entfernen, trocknet man, glüht, behandelt das gepulverte ZrO_2 oftmals mit HFl, verjagt diese, schm. mit NaOH (aus A. gereinigt), nimmt mit HCl auf, krist. 20 bis 30 mal aus konz. HCl (mit den vorhergehenden über 60 Kristt.) und saugt durch ein Filter aus unglasiertem Porzellan ab, das mehrere Tage in starker HCl gekocht worden ist und 3 Tage in frischer k. HCl gestanden hat. Die Kristalle enthalten einen beträchtlichen Übsch. von HCl, der nicht abgesaugt werden kann. Venable (II, 119).

β) *Eigenschaften.* — Zu S. 31, Z. 1 im letzten Absatz. — Herst. guter, meßbarer Kristalle durch Impfen: M. Weibull (*Öfv. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **44**, (1887) 329). [Dort auch die Messungen.]

Zu S. 31, Z. 4 im letzten Absatz. — Nach (1) und (2) Nadeln oder dicke Kristalle, Chauvenet; nach (2) weiße seidenglänzende feine Prismen, Paijkull, Weibull, kleine quadratische Nadeln, Lange, sehr große Kristalle, Venable u. Baskerville, seidenartig glänzende verfilzte lange Kristalle. Hönigschmid, Zintl u. González. Brechungindices $\omega = 1.563$, $\varepsilon = 1.552$. G. v. Hevesy (*Chem. Rev.* 2, (1925) 1).

Zu S. 31, Z. 6 im letzten Absatz. — Verliert an trockner Luft 2, in trockner Leere oder im trocknen Luftstrom bei 50° $4^1/_2$ Mol. H_2O. Chauvenet. Verliert an der Luft nach und nach H_2O [bei 15° nicht, Chauvenet], eine große Menge, aber nicht sämtliches, über geschm. $CaCl_2$, beim gleichzeitigen Übersaugen trockner Luft noch nach 6 Monaten kleine Mengen HCl [s. a. unter c)]. Venable u. Baskerville.

Zu S. 31, Z. 8 im letzten Absatz. — Bei 110° bis 150° geht H_2O fort, über 220° HCl und vielleicht auch $ZrCl_4$. O. Ruff u. J. Moczala (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 209). Beim Erhitzen in trockner Luft nach e) entweichen bei 60° 4 Mol. H_2O, darüber bis 150° H_2O und HCl, wobei keine Verbb. in stöchiometrischen Verhältnissen entstehen (gef. als Mittel aus je 3 Bestt. bei 100°: 40.79 % Zr, 28.18 Cl, Zr : Cl = 1 : 1.765; bei 120° : 50.15 Zr, 31.76 Cl, Zr : Cl =

1 : 1.619; bei 150° : 54.35 Zr, 25.14 Cl, Zr : Cl = 1 : 1.161); über 150° entweicht W. nicht mehr, die Kristalle werden trübe und undurchsichtig, gehen aber weder bei 200° (gef. 54.31 % Zr, 27.18 Cl, Zr : O : Cl = 1 : 1.93 : 1.279) noch bei höherer Temp. in $2ZrO_2,ZrCl_4$ (Zr : O : Cl = 1 : 1.33 : 1.33) über. Das Mitnehmen von HCl durch das entweichende H_2O läßt sich durch Überleiten von HCl beim Erhitzen nicht vermeiden. Verfährt man wie unter b), so schm. bei niederer Temp. die Verb. zunächst in ihrem H_2O, verliert dann bei 60° 2½ Mol. H_2O und nimmt dafür 2 Mol. HCl auf [s. unter G., S. 735], verliert bei 100° letztere nicht vollständig und außerdem H_2O [vgl. oben unter c)], bei 150° den Rest des bei 60° aufgenommenen HCl und wieder H_2O unter B. von Verb. b), gibt bei 180° den Rest des H_2O und gleichzeitig HCl ab, ohne daß letzteres durch das übergeleitete HCl ersetzt werden kann, unter Hinterlassung eines durch W. zersetzlichen, keinen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechenden Prod. (gef. 49.21 % Zr, 36.31 Cl, Zr : Cl = 1 : 1.885), das bei höheren Tempp. immer mehr HCl verliert (gef. bei 200°: 51.77 Zr, 33.24 Cl, Zr : Cl = 1 : 1.641; bei 305°: 60.03 Zr, 16.19 Cl, Zr : Cl = 1 : 0.689) und bei 305° zum Teil als $ZrCl_4$ sublimiert. Es entsteht also auch in HCl die Verb. $Zr_3O_4Cl_4$ bei keiner Temp. LANGE (31). Bei 135° bis 140° geht in 6 Stdn. noch nicht sämtliches H_2O fort, daneben aber viel Cl, und es hinterbleibt eine nur teilweise l. M. Bei 100° im HCl-Strom entweichen 5 Mol. H_2O (gef. 26.84 %) unter B. eines in W. l. Rückstands von c). VENABLE u. BASKERVILLE. Zwischen 100° und 150° entsteht an der Luft $ZrO_2,ZrOCl_2,H_2O$; im HCl-Strom $ZrOCl_2,2H_2O$. In diesem bildet sich bei 150° $ZrO_2,ZrOCl_2,3H_2O$, das bei 230° wasserfrei wird und von 600° ab in ZrO_2 und $ZrCl_4$ zerfällt. CHAUVENET (II, 823, 1235; III, 540, 542).

Zu S. 31, Z. 10 v. u. — Ll. in W.; weniger in verd., fast unl. in konz. HCl. CHAUVENET (II, 822; III, 539). Sll. in h. 20%ig. HCl. HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ. Lösungswärme in W. + 3 WE.; Bildungswärme aus b) 19, aus f) 3.7 WE. CHAUVENET (II, 823; III, 541).

Zu S. 31, Ende. — Mol. Leitfähigkeit der 0.01 n. Lsg. (mit Boll) 514. CHAUVENET (II, 1236; III, 543). [Weiteres über die wss. Lsg. s. unter k).] — L. in sd. Acetylaceton ohne Abgabe von HCl.. P. SCHIER bei W. DILTHEY (*J. prakt. Chem.* [2] **111**, (1925) 150). — Krist. Doppelsalze mit $PtCl_2$ und $PtCl_4$ bestehen. NILSON. [S. 67.] Solche mit KCl, NaCl, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $AuCl_3$, PAIJKULL, mit KCl oder $HgCl_2$, WEIBULL (I, 36), konnten nicht erhalten werden. ThC krist. mit der Verb. nicht. W. METZENER (*Ber.* **46**, (1913) 983).

Zu S. 32, Ende des Abschnitts C. — Gef. nach (2) 28.61 (28.00, 28.09) % Zr, 21.59 (21.53) Cl. PAIJKULL. [Die Analyse von WEIBULL bezieht sich auf Darst. (1) oder (2).] Gef. nach (4) 41.00 % ZrO_2, 21.73 Cl (ber. 41.23, 22.08). HAUSER u. HERZFELD.

Auf S. 32 lies nach dem Ende von Abschnitt C.:

h) *Mit* 9 *Mol.* H_2O (?). — So auch nach HERMANN. — Aus der Lsg. von ZrO_2, aq. in abs. alkoh. HCl. Man fällt $Zr(NO_3)_4$ mit NH_3 in der Kälte, wäscht mit k. W., verdrängt dieses durch abs. A., erwärmt mit der gesättigten Lsg. von HCl-Gas in abs. A. am Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr und — 1. dunstet die klare dickfl. Lsg. im Vakuum zur Krist. ein, saugt ab und trocknet auf Ton, dann zwischen Papier; oder — 2. dunstet bei etwa 50 mm zum Sirup ein, nimmt mit w. HCl, D. 1.12, auf, läßt erkalten und verfährt wie vor. — Weiße seidenglänzende Nadeln. Gibt bei 70° H_2O und HCl ab. — Gef. nach (1) 26.96 (26.65) % Zr, 20.91 (20.97) Cl, nach (2) 26.74 (26.80), 20.92 (20.94). (ber. 26.65, 20.87). O. KULKA (*Beiträge z. Kenntn. einig. Zr-Verbb., Dissert., Bern* **1902**, 14).

i) *Mit nicht angegebenem H_2O-Gehalt.* — Man krist. die nach S. 682 erhaltene Verb. mehrfach aus h. konz. HCl ein, wäscht mit HCl, bis die Waschwässer farblos sind und keine Spur Fe enthalten, und entfernt die freie HCl — 1. durch Waschen mit einem Gemisch aus 1 T. A. und 10 Ae., — 2. durch Stehenlassen des fein gepulverten Salzes über KOH im Vakuumexsikkator, bis beim Überleiten von Luft kein HCl mehr auftritt. — Geht leicht in mehr O enthaltende Verbb. über. Gelindes Erwärmen vermindert den Cl-Gehalt ständig und zunehmend. — Gef. ZrO_2: AgCl = 1 : x, worin x nach (1) 2.206, 2.179, 2.226, 2.260; (2) 2.264, 2.245, 2.309, 2.285 (ber. 2.350). BAILEY (82).

k) *Lösungen.* — Hierzu S. 31 unten u. S. 32 oben mit folgenden Ergänzungen. — Beim Lösen von $ZrOCl_2,8H_2O$ in W. bildet sich durch Hydrolyse HCl, wodurch die el. Leitfähigkeit zunächst schnell, dann zunehmend langsamer steigt, bis bei Zimmertemp. in 0.25 n. Lsg. nach 3 Tagen praktisch ein Stillstand eintritt. RUER. Die Hydrolyse hängt von Temp., Konz. und Zeit ab. Die Leitfähigkeit verschiedener konz. Lsgg. bei 0° und 20° wächst etwa 3 Stdn. Fällungen mit HJO_3, die mit einem Teil des ZrO'' einen praktisch unl. Nd. bildet, der das gesamte hydrolysierte $ZrO(OH)_2$ mit niederreißt [s. unter Zr und J] ergeben nach 2 bis 3 Stdn. einen höchsten Wert für $ZrO : JO_3$ [Tabellen *a. a. O.*, 2532, 2533]. F. P. VENABLE u. D. H. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 2531). Klare Lsgg., die an freien $H^{\cdot}$- und Cl'-Ionen sich nicht mehr merklich ändern (10 Tage alt), enthalten ungewöhnlich viel $Zr(OH)_4$, dessen Menge zu der des unveränderten $ZrOCl_2$ in einfachen und rationalen Verhältnissen (1 : 1, 3 : 4, 2 : 3, 1 : 2) steht. Die Hydrolyse schwankt unstetig mit der Verd. Diese Verhältnisse sind nur möglich bei B. von Komplexen, für die auch die Verschiedenheiten der analytisch, osmotisch und aus dem Gefrierpunkt ermittelten mol. Konzz. sprechen. Die Kurve der $H^{\cdot}$-Ionen liegt nicht, wie bei normal ionisierenden und hydrolysierenden Chloriden, ständig unter derjenigen der Cl'-Ionen und nähert sich, wie diese, bei zunehmender Salzkonz. nicht einem konstanten Niveau, sondern sie schneidet die Kurve der Cl'-Ionen in drei Punkten, die mit wachsender Konz. auseinander rücken. Oberhalb des 1. Schnittpunktes ($>$ 0.125 mol., 0.5 n.) und zwischen dem 2. und 3. (0.0325 und 0.0022 mol. oder 0.13 und 0.0088 n.) überwiegen elektropositive Zirkonatkomplexe, zwischem dem 1. und 2. sowie unterhalb des 3. negative. Dies wird durch el. Überführung bestätigt. Da die Cl'-Ionen am Aufbau der negativen Komplexe beteiligt sind, wird bei deren Überwiegen immer der Dissoziationsgrad am kleinsten, während er beim Überwiegen der Cl'- über die $H^{\cdot}$-Ionen (z. B. zwischen 2. und 3.) normal mit der Verd. wächst. Die mol. Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Verd. allmählich, geht zwischen 2. und 3. durch einen Höchstwert (513 bei 0.0078 mol.), fällt wieder etwas und steigt in den höchsten Verdd. ($<$ 0.00125) stark an. Zieht man den auf die gebildete HCl entfallenden Anteil ab, so hat die Leitfähigkeit einen niedrigsten Wert bei 1. und steigt nach beiden Seiten an. Dasselbe Minimum hat die nach Abzug des auf $H^{\cdot}$ und Cl' entfallenden Anteils erhaltene Leitfähigkeit des Zr-Anteils, wie auch dasselbe Maximum bei 2. und dieselbe Erhebung bei 3. Weitere Betrachtungen ergeben höchstwahrscheinlich 4 komplexe Chloride und drei komplexe Säuren, die sämtlich gut dissoziieren, und zwar [vgl. W. PAULI (*Koll. Z.* **28**, (1921) 49)] positive Komplexionen (neben Cl_2') $Zr(OH)_4.ZrO$, $2Zr(OH)_4.ZrO$, $Zr(OH_4).ZrOCl_2.ZrO_2$ $2Zr(OH)_4.ZrOCl_2.ZrO$ einerseits, negative (neben $H^{\cdot}_2$) $Zr(OH)_2Cl_4$, $Zr(OH)_4Cl_2$, $2Zr(OH)_4Cl_2$ andrerseits. Von den möglichen 15 Autokomplexen, die danach

zusammentreten können, wurden nur 5 beobachtet: $2Zr(OH)_4Cl_2/ZrO$. $Zr(OH)_4Cl_2/ZrO$, $Zr(OH)_2Cl_4/ZrO$, $Zr(OH)_4Cl_2/ZrO.Zr(OH)_4$, $Zr(OH)_4Cl_2/ZrO$. $2Zr(OH)_4$. Das erste Aggregat ist sehr schwach ionisiert. Das positive Zirkonylion kann unter starker Ionisation drei neutrale Mol. anhängen, das koordinativ gesättigte Zr als Zentralat. eines negativen Komplexes knapp 1 Mol. $Zr(OH)_4$ in Lsg. halten. [Vgl. das positive $Zr(OH)_4$-Sol, S. 701]. M. ADOLF u. W. PAULI (*Koll. Z.* **29**, (1921) 174). Die verd. Lsg. liefert bei fortgesetztem Kochen eine milchige kolloide von Metazirkoniumsäure. In Ggw. von $FeCl_3$ kann ein Hydrogel entstehen. E. H. RODD (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 400, 404, 406). — Löst man 0.8 g in 5 ccm $n.H_2SO_4$ (1 : 1 Mol.), kocht einige Min., läßt erkalten und verd. mit etwa 10 ccm W., so reagiert die Lsg. nicht mit Oxalsäure, enthält also das meiste Zr als komplexes Anion. Die Lsg. von 8 g in 50 ccm W. gibt beim Kochen mit 30 ccm $n.H_2SO_4$ (0.6 : 1 Mol.) in einigen Min. einen weißen Nd. von $ZrO_2,{}^5/_8\,SO_3$ (gef. 48.65 % ZrO_2, 19.83 SO_3). R. RUER u. M. LEVIN (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 449). — Die Lsg. löst etwas ZrO_2, CHAUVENET (III, 543, Fußnote 1); löst nicht das aus der k. durch NH_3 gefällte Hydroxyd, wohl aber das aus der gekochten und aus einer von $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$ erhaltene. Aus der letztern Lsg. krist. ein Gemenge von $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$ und $ZrOCl_2,8H_2O$. RODD (401).

D. $2ZrO_2,ZrCl_4$(?). — Als in W. unl. Rückstand beim Erhitzen von C, g) (gef. 30 % Cl, ber. 29.80). HERMANN. — Die Verb. entsteht weder so, noch durch Einw. von Alkali. CHAUVENET (II, 1235; III, 541).

E. $3ZrO_2,ZrCl_4,xH_2O$. *Bzw.* $ZrO_2,ZrOCl_2,x/_2H_2O$ *oder* $Zr_2O_3Cl_2,x/_2H_2O$.

a) *Allgemeines.* — x kann = 0, 2 oder 6 sein. Die letzte Formel folgt daraus, daß b, γ) eine viel kleinere mol. Leitfähigkeit als $ZrCl_4$ hat, daß der Rückstand von ZrO_2 bei der Hydrolyse der Formel entspricht (gef. 33.63 statt ber. 34.65 %, während die erste Formel 51.92 verlangt), und daß bei der sehr schnellen Hydrolyse von $ZrCl_4$ eine dieses und H_2O enthaltende Verb. undenkbar ist. CHAUVENET (II, 1236; III, 543).

b) *Einzelnes.* α) *Wasserfrei.* — Aus γ) bei 230° [im HCl-Strom?]. — Bis 600° beständig; darüber Zerfall in ZrO_2 und $ZrCl_4$. — W. wirkt nicht; verd. HCl löst leicht. CHAUVENET (II, 1235; III, 542).

β) *x = 2.* $ZrO_2,ZrOCl_2,H_2O$. — Aus $ZrOCl_2$, $3^1/_2\,H_2O$ (oder einem anderen Hydrat) bei 100° bis 150° an der Luft. — Gef. 56.68 % Zr, 22.17 Cl (ber. 57.05, 22.32). CHAUVENET (II, 823; III, 540).

γ) *x = 6.* $ZrO_2,ZrOCl_2,3H_2O$. — 1. Ist die Zus. des Nd. nach ENDEMANN [S. 32] nach dem Liegen an trockner Luft. — 2. Aus $ZrOCl_2,2H_2O$ im HCl-Strom bei 150°. — Mol. Leitfähigkeit (mit BOLL) der 0.01 n. Lsg. 717. Verliert bei 230° das H_2O [s. unter α)]. W. zers. in l. $ZrOCl_2$ oder vielmehr $ZrCl_4$ und in unl. ZrO_2. Ll. in verd. HCl. CHAUVENET (II, 1235; III, 542). — *Nun folgt:*

δ) *x = 10 oder 15.* ZrO_2, $ZrOCl_2$, 5 oder $7^1/_2\,H_2O$. — Es folgen die Angaben unter D. auf S. 32 unter Berücksichtigung von γ). — Für die Verb. $Zr_2O_3Cl_2,5H_2O$ auch: Aus alkoh. Oxychloridlsg. durch Ae. — Weniger l. [in A.] als die Hf-Verb. G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929).

F. $Zr_5O_8Cl_4,22H_2O$. *Bzw.* $[ZrO_4(ZrO)_4]Cl_4,22H_2O$. — Man löst das Hydroxyd, das durch Zers. des durch teilweises Neutral. der verd. Lsg. von ZrO_2 in H_2SO_4 fallenden basischen Sulfats [S. 711] mit NH_3 in der Kälte erhalten ist,

in HCl, läßt krist., krist. aus HCl um und gießt von den zuerst erscheinenden Kristallen ab. Aus der kälter gewordenen Lsg. scheiden sich lange Nadeln von $ZrOCl_2,8H_2O$ ab. [S. a. unter B, a), S. 729]. Das aus $Zr(SO_4)_2$-Lsg. fallende Hydroxyd gibt die Verb. nicht; wohl aber das aus $Zr_5O_8Cl_4$ oder $Zr_5O_8(SO_4)_2$ durch NH_3 abgeschiedene. — Kleine Platten oder Prismen, die sich beim Filtrieren zu einer zähen plastischen M. zusammenlagern. Unter 150° entweichen schnell 16 Mol. H_2O, die letzten 6 Mol. langsam bei 200° unter Hinterlassung eines in W. und Säuren unl. Rückstands. Krist. aus HCl unverändert bis auf eine kleine Menge, die in $ZrOCl_2,8H_2O$ übergeht; aus wss.-alkoh. Lsg. nicht leicht. Spärlich l. in A. H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ fällen (Unterschied von $ZrOCl_2,8H_2O$). Wie gegen dieses verhalten sich H_2O_2, Oxalsäure, $(NH_4)_2C_2O_4$. NH_3 fällt $Zr_5O_8(OH)_4$. — Gef. 40.36% Zr, 12.74 Cl (als Mittel aus 6 Bestt.), 35.33 H_2O (1 Best.) (ber. 40.32, 12.73, 35.48). E. H. Rodd (*J. Chem. Soc.* **111**, (1917) 397).

G. $ZrOCl_2,2HCl,5^1/_2H_2O$. — Man erhitzt $ZrOCl_2,8H_2O$ in HCl [wie unter C[2], b), S. 729] auf 60°. — Kristsch. Erstarrungsprod. Raucht an der Luft etwas. [Verhalten beim Erhitzen s. unter C,[2] g, β), S. 732.] Ll. in W. — Gef. (Mitttel aus je 3 Bestt.) 30.40% ZrO, 40.33 Cl, 28.62 H_2O (ber. 30.54, 40.56, 28.34). Lange (33).

III. Zirkoniumchlorid-Ammoniake. $ZrCl_4.xNH_3$. — Diesen Abschnitt auf S. 32/33 lies folgendermaßen:

A. *Allgemeines.* — Hierzu S. 32, 1. Absatz von Abschnitt III., in dem „H_2SO_4" statt „Na_2SO_4" lies, und: — In der Kälte nimmt $ZrCl_4$ 2 Mol. NH_3, J. M. Matthews (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 822), 8 Mol. auf. Br. Denk (*Dissert., Berlin* **1905**); A. Stähler u. Br. Denk (*Ber.* **38**, (1905) 2612).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) *Mit 2 Mol. NH_3* (?). — Man leitet trocknes NH_3 über festes $ZrCl_4$. Starke Erwärmung. Gew.-Zunahme 0.0943 g (ber. 0.0917). — Weiß. Raucht an der Luft. Stark hygroskopisch. — Gef. 34.26% Zr, 50.67 Cl (ber. 33.21, 51.81). Matthews. — Es entsteht $ZrCl_4,8NH_3$. Stähler u. Denk.

b) *Mit 3 oder 4(?) Mol. NH_3.* — Man leitet (im U-Rohr) über $ZrCl_4$ unter allmählicher Steigerung der Temp. NH_3, bis eben Zers. eintritt (232°). — Gef. 18.85% NH_3 (ber. 17.99 für 3, 22.63 für 4 Mol. NH_3). Stähler u. Denk.

c) *Mit 4 Mol. NH_3.* — Hierzu die Angaben unter III, A. auf S. 32, von denen aber „Stähler u. Denk" zu streichen ist, und: — Aus allen andern Ammoniakaten bei 195°. — Verliert bei 225° bis 250°, sowohl in H als auch in NH_3, 4 Mol. HCl und liefert $Zr(NH_2)_4$, bei höherer Temp. $Zr(NH)_2$ im Gemisch mit etwas Nitrid, gegen 350° reines Zr_3N_4. P. Bruère u. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **167**, (1918) 202); Chauvenet (IX, 66).

d) *Mit 8 Mol. NH_3.* — Hierzu die Angaben auf S. 32 unten und S. 33 oben mit folgender Änderung auf S. 32, Z. 3 v. u. — unter sehr starker Erwärmung, weshalb durch k. W. zu kühlen ist.

IV. Zirkonylchlorate und -perchlorate. — So lies auf S. 33 im 3. Absatz und fahre fort:

A. *Zirkonylchlorate.* a) *Basisch.* $ZrO(OH)_2,3ZrO(ClO_3)_2$. — Man setzt $KClO_3$-Lsg. zur k. Lsg. von $4ZrO(ClO_4)_2,HClO_4$, filtriert vom sofort ausfallenden $KClO_4$, läßt krist., wäscht mit W. und trocknet über P_2O_5. H_2SO_4 und $CaCl_2$ sind ungeeignet. — Gelbliche Kristalle. Sehr unbeständig. L. in A.; unl. in Ae. Oxd. organ. Stoffe. — Gef. 45.18 (45.95)% ZrO; 54.82 (54.05) ClO_3 (ber. 45.99, 54.01). F. P. Venable u. I. W. Smithey (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1725).

b) *Normal.* $ZrO(ClO_3)_2,6H_2O$(?). — Es folgen die Angaben im Abschnitt IV. auf S. 33 und: — Gef. nach dem Abpressen zwischen Leinwand 30.91 % ZrO_2 (ber. 31.94). WEIBULL.

B. *Zirkonylperchlorate.* a) *Basisch.* $ZrO(OH)_2,9ZrO(ClO_4)_2$. — Man erhitzt $HClO_4$ mit übsch. $ZrO(OH)_2$, bis sich dieses nicht mehr löst, läßt abkühlen, wäscht mit wenig W. und trocknet über H_2SO_4. — Strahlenförmige Kristallbüschel. Zers. sich bei 100°; explodiert beim Erhitzen auf Pt-Blech. L. in A., Ae., Benzol, $CHCl_3$ und CCl_4. Aus den Lsgg. krist. $4ZrO(ClO_4)_2,HClO_4$. VENABLE u. SMITHEY (1725).

			VENABLE u. SMITHEY		
ZrO	37.32	37.79	37.84	37.82	37.70
ClO_4	62.68	62.21	62.16	62.18	62.30
$ZrO_2,9ZrO(ClO_4)_2$	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

b) *Sauer.* $4ZrO(ClO_4)_2,HClO_4$. — 1. Aus a) beim Umkrist. — 2. Man digeriert $ZrO(OH)_2$ mit 30%ig. $HClO_4$-Lsg. mehrere Wochen, filtriert und läßt die Lsg. über $CaCl_2$ verdunsten. — Triklin. Die Lsg. löst mol. Mengen $ZrO(OH)_2$ zu a). — Gef. nach (2) 31.52 (32.11) % ZrO, 68.48 (67.89) ClO_4 (ber. 32.20, 67.65). VENABLE u. SMITHEY (1724).

V. Zirkoniumchlorid-Schwefeltetrachlorid. — So lies im Abschnitt V. auf S. 33.

Zirkonium und Brom.

A. *Zirkoniumbromid.* $ZrBr_4$. — Zu S. 33, Z. 1 im Abschnitt A. — Aus Zr, das durch Mg aus natürlichem ZrO_2 red. ist, im Br-Strom wie $ZrCl_4$ [S. 725]. WEDEKIND.

Zu S. 33, Z. 3 im Abschnitt A. — Die Zuckerkohle wird als Pulver im Quarzrohr unter Durchleiten eines mit Br beladenen N-Stroms ausgeglüht. HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (297). Man leitet [Apparatur im Original] einen mit Br beladenen N-Strom über ein inniges Gemenge von ZrO_2 und Zuckerkohle bei Weißglut (Gelbglut), kondensiert unter Kühlen mit W., verdrängt Br durch N, entfernt Feuchtigkeit, sublimiert im N-Strom bei 400° und in hoher Leere bei 300° bis 350°, um adsorbierte Gase und schwerer flüchtige Verunreinigungen (insbesondere Bromide seltener Erdmetalle) zu entfernen. Anteilweises Einschm. in Glaskugeln in der Leere. O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 301).

Zu S. 33, Z. 7 im Abschnitt A. — 5. Verflüchtigt sich aus $ZrO_2,ZrOBr_2$ bei Rotglut im trocknen HBr-Strom. CHAUVENET (VI, 818; IX, 65).

Zu S. 33, Z. 9 und 10 im Abschnitt A. — Die weiße kristsch. M. wird mit steigender Temp. zunehmend gelb (Deformation der Elektronenbahnen der negativen Mol.-Komponente). Raucht an der Luft. HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (304, 297). — Hydrolyse führt zu $ZrOBr_2$, dann sehr langsam zu $ZrO_2,ZrOBr_2$. CHAUVENET (VI, 632; IX, 82). — NH_3 und Amine bilden Additionsverbb. Man läßt das Amin auf das feste $ZrBr_4$ wirken und wäscht einen Übsch. mit Ae. fort. J. M. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 839).

B. *Zirkoniumoxybromide* und *Zirkonylbromide.* — So lies auf S. 33, Z. 1 im 3. Absatz v. u. und fahre fort:

B¹. *Allgemeines.* — Es besteht das Zirkonylbromid $ZrOBr_2$ mit 3.5 und 8 Mol. H_2O (wasserfrei anscheinend nicht) und das komplexe Oxybromid $ZrO_2,ZrOBr_2$, wasserfrei und mit 12 Mol. H_2O. Die früher beschriebenen Verbb. $ZrOBr_2$ mit 13 und 14 Mol. H_2O; $ZrO(OH)Br,4H_2O$; $Zr(OH)_3Br$ mit 1 und 2 Mol. H_2O

bestehen nicht. CHAUVENET (VI, 817; IX, 64). Aus der gesättigten Lsg. von $Zr(OH)_4$ in konz. HBr durch Eindampfen auf dem Wasserbade und Abkühlenlassen. Oder aus verd. HBr durch Abdampfen, Zusetzen von 48%ig. HBr und wiederholtes Abdampfen. Bei dem zum Sättigen der HBr mit $Zr(OH)_4$ nötigen Erhitzen wird die Fl. zunächst strohfarben, dann tiefer rot, wohl durch Br. Die Br und viel HBr enthaltende Mutterlauge ist schwierig zu entfernen. [S. unter B^2, a, δ).] — Weiße klare Kristalle, oft rot durch freies Br. Selbst an trockner Luft unbeständig. Hygroskopisch. Schm. zu einem Gummi, oft unter Entw. von HBr. Ll. in Wasser. VENABLE u. BASKERVILLE (325).

B^2. *Einzelne Verbindungen.* a) $ZrOBr_2,xH_2O$. *Normales Zirkonylbromid.* — So lies im Anfang des Abschnittes B. auf S. 33 und fahre fort:

α) *Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O.* — Aus β) an trockner Luft oder in trockner Leere. — Verliert über 60° bis 70° H_2O und HBr unter B. von $ZrO_2,ZrOBr_2$ [s. Verb. b)]. Lösungswärme +9.01 WE. CHAUVENET (VI, 817; IX, 64).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Abschnitt B, α) auf S. 33 [die Analysen bleiben] in folgender Fassung: — Aus 4 g der Verb. δ) durch $3^1/_2$-tägiges Überleiten von trocknem HBr in schnellem Strom bei 110° und 30 Min. langes Durchsaugen von Luft bei gewöhnlicher Temp. Bei den analysierten Proben dauerte das Durchsaugen nur etwas über 10 Min., sodaß sie freie HBr enthielten. — Weiß, hart, kristsch. L. in Wasser. VENABLE u. BASKERVILLE (327).

γ) *Mit 7, 8 oder $8^1/_2$ Mol. H_2O.* — So lies auf S. 33, Z. 1 im letzen Absatz und füge die Angaben über den H_2O-Gehalt von S. 34 im 2. Absatz sowie folgende an: — Hat 8 Mol., CHAUVENET (VI, 817; IX, 64), $8^1/_2$ Mol. H_2O. KULKA (18).

Zu S. 33, Z. 2 und 3 im letzten Absatz. — Die Angabe von WEIBULL ist durch folgende zu ersetzen: — $Zr(OH)_4$ wird leicht von HBr, sehr langsam von Br-W. gel. WEIBULL (I, 38).

Zu S. 33, Z. 4 und 3 v. u. — 1. Man dunstet die Lsg. von $ZrBr_4$ in HBr im Wssb., dann über KOH und H_2SO_4 ein. Nach einer Woche erscheinen glänzende platte Nadeln an den Gefäßrändern; einige Tage später ist alles zu einer Kristall-M. geworden. Man befreit möglichst von der Mutterlauge und preßt schnell zwischen Leinen. Es wird von der sauren Mutterlauge stark angegriffen, noch mehr Papier. WEIBULL (I, 38). — 2. Man verdampft die Lsg. von ZrO_2,aq. in HBr auf dem Wssb. und trocknet im Luft-Strom bei 15°. Entsteht immer bei jeder Art des Eindampfens. CHAUVENET (VI, 817; IX, 64). — 3. Ähnlich $ZrOCl_2,9H_2O$ [S. 732], aus der Lsg. von ZrO_2,aq. in alkoh. HBr durch starkes Eindunsten in der Leere. Trocknen auf Ton und zwischen Fließpapier. KULKA (18). — Weiße seidenglänzende Nadeln, KULKA; verfilzt. CHAUVENET. Optisch einachsig wie $ZrOCl_2,8H_2O$ und mit ihm isomorph. M. WEIBULL (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **44**, (1887) 331).

Zu S. 33, Ende. — An trockner Luft und in trockner Leere gehen $4^1/_2$ Mol. H_2O fort. CHAUVENET. Verliert über KOH allmählich HBr; ebenso an [feuchter?] Luft, wobei es undurchsichtig wird. WEIBULL. — Zerfließt leicht. WEIBULL (I). W. wird auch spurenweise nicht aufgenommen, bei anhaftendem HBr aber zu mehreren Mol. Ll. in W. Lsg.-Wärme —2.01 WE. CHAUVENET.

Zu S. 34 im 1. Absatz. — Gef. 20.35 (20.83)%Zr, 40.16 (38.70!) Br (ber. für $ZrOBr_2,8H_2O$ 21.87, 39.05), WEIBULL (I); 21.62 (21.59), 38.34 (38.29) (ber. für $ZrOBr_2,8^1/_2H_2O$ 21.55, 38.14). KULKA.

δ) *Mit 13 Mol. H_2O.* — Statt Verb. γ) im 3. Absatz auf S. 34. — 1. Man wäscht die nach B^1. erhaltene kristsch. M. sechsmal mit Ae., gießt die gelb-

lichrote HBr-Br-Lsg. ab, läßt die noch schwach gelben Kristalle 36 Stdn. im Vakuumexsikkator und trocknet zwischen Papier. — 2. Man wäscht dreimal mit 48%ig. HBr, dreimal schnell mit kleinen Mengen W. und trocknet auf Fließpapier. — Unbeständig beim Aufbewahren. Verliert bei 124° außer dem HBr 24.44 %. VENABLE u. BASKERVILLE (325).

	Berechnet	nach	VENABLE u. BASKERVILLE Gefunden (1)		(2)
ZrO_2	24.01	24.15	24.50	24.60	24.54
Br	31.93		32.29		

Wird die nach (1) erhaltene Probe mehrere Wochen im verstopften Glase aufbewahrt, so zieht sie Feuchtigkeit an. Diese ist durch Abpressen zwischen Fließpapier nicht wieder vollständig zu entfernen. Denn gef. 23.49% ZrO_2, 30.58 Br (ber. für $ZrOBr_2,14H_2O$ 23.70, 30.82). VENABLE u. BASKERVILLE (326).

Auf S. 34 ist hinter Verb. a, γ) einzufügen:

ε) *Kolloid.* — Die rote Gallerte, die sich auf den Kristallen von d, β) abscheidet, namentlich wenn die Lsg. durch Eindampfen zu stark konz. war, ist ein Hydrogel. Bei der Dialyse geht die kleine Menge kristalloides Oxybromid, die zugegen ist, durch die Membran. Zugleich zers. sich die Gallerte langsam in $Zr(OH)_4$ und HBr, welch letztere durch die Scheidewand geht. VENABLE u. BASKERVILLE (328).

b) $ZrO_2,ZrOBr_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus $ZrOBr_2,3^1/_2H_2O$ über 60° bis 70°. CHAUVENET (VI, 817; IX, 64).

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Aus alkoh. Lsg. von $ZrOBr_2,8H_2O$ durch Äther. CHAUVENET (VI, 817; IX, 65).

γ) *In Lösung.* — Man läßt 0.01 n. $ZrOBr_2$-Lsg. mehrere Monate stehen. — Dabei ändert sich die Mol. Leitfähigkeit langsam von 421 auf 528. Weitere Hydrolyse tritt nicht ein. CHAUVENET (VI, 817; IX, 64, 65).

c) $ZrO(OH)Br,4H_2O$. *Basisches Zirkonylbromid.* — Man dunstet $ZrOBr_2$-Lsg. in der Wärme (etwa 60°) ein und trocknet 1 Tag über H_2SO_4. — Bräunliches Gummi. L. in W. Die Lsg. läßt beim Kochen einen weißen Nd. fallen, der nach dem Waschen mit w. W. frei von Br ist. — Gef. 33.07 (33.23) % Zr, 29.08 (27.92) Br (ber. 32.62, 29.12). WEIBULL (I, 39).

d) $Zr(OH)_3Br,xH_2O$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — So lies im 5. Absatz auf S. 34 und dann weiter: — Die aus der Mutterlauge von β) bei weiterem Eindampfen abgeschiedenen Nadeln (viel kleiner als β)) werden viermal mit k. W. gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet. VENABLE u. BASKERVILLE (327).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Man sättigt 100 ccm 48%ig. HBr mit feuchtem $Zr(OH)_4$ durch wiederholtes Kochen, filtriert zur Klärung zweimal durch ein doppeltes dichtes Filter, dampft die gelbe Lsg. auf dem Wasserbade ein, wobei sie immer stärker rot, zuletzt fast schwarz wird, läßt abkühlen, befreit die Kristalle von einer roten Gallerte durch Umkrist., wäscht dreimal mit wenig W. und trocknet zwischen Papier. VENABLE u. BASKERVILLE (327).

α)	Berechnet	VENABLE u. BASKERVILLE Gefunden	
ZrO_2	37.91	36.86	36.35
Br	33.33	32.49	

β)	Berechnet	VENABLE u. BASKERVILLE Gefunden	
ZrO_2	35.23	34.90	34.34
Br	31.01	30.79	

C. *Zirkoniumbromid-Ammoniake.* b) $ZrBr_4,10NH_3$. — Zu S. 34, Z. 3 im Abschnitt C, b). — Wegen der starken Erwärmung bei der Rk. ist durch W. von 16° zu kühlen.

Zirkonium und Jod.

A. *Zirkoniumjodid.* ZrJ_4. — Zu S. 34, Z. 5 v. u. — 1. Die Darst. aus den Elementen ist die beste. Im luftverd. Raum Vereinigung unter Feuererscheinung. Man beschickt eine von zwei Kugeln aus schwer schm. Glas mit J, die zweite, an sie angeschm. mit Zr in geringem Übsch., evakuiert durch einen Ansatz an die zweite Kugel, schm. am Ansatz ab, erhitzt die erste Kugel (zuletzt auf 400° bis 500°), kühlt sie, nachdem in der zweiten Kugel die Rk. beendet ist, sublimiert die Verb. in die erste Kugel zurück und schm. an der Verbindungsstelle ab. J. H. DE BOER u. J. D. FAST (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 2).

Zu S. 34, Z. 4 v. u. — Statt „mit J" lies „im trocknen HJ-Strom".

Zu S. 34, Z. 2 v. u. — Beim Schütteln mit Benzol werden geringe Mengen org. Stoffs eingeschlossen, die sich nicht mehr auswaschen lassen. Versucht man, das freie J fortzusublimieren [vgl. Verb. B. auf S. 35], so erhält man neben dem geschm. Rückstande wenige rosarote Kristalle, die vielleicht reines ZrJ_4 sind. A. STÄHLER u. BR. DENK (*Ber.* **38**, (1905) 2614).

Zu S. 34, Z. 2 und 1 v. u. — Braunrotes kristsch. Pulver. DE BOER u. FAST. Verdampft und dissoziiert bei etwa 650°. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 348). Dampf grün-gelb. Trockner O oxd. bei 100°, verbrennt bei höherer Temp. unter B. von J-Dämpfen. Stark hygroskopisch. L. in ausgekochtem W. klar zu Zirkoniumoxyjodid und HJ. Die Lsg. wird durch Oxd. bald gelb. DE BOER u. FAST (3).

Zu S. 35, Ende von Abschnitt A. — Gef. 15.45 % Zr, 84.35 J (ber. 15.25, 84.75). DE BOER u. FAST (3).

C. *Zirkoniumoxyjodide.* a) *Allgemeines.* — Auf S. 35 lies in diesem Abschnitt folgendermaßen: — Durch Lösen von $Zr(OH)_4$ in HJ entsteht kein Oxyjodid. MELLIS. [S. aber b).] Kalt gefälltes $Zr(OH)_4$ ist wl. in starker wss. HJ. Diese Lsg. oder die durch Einleiten von HJ in die wss. Aufschwemmung von $Zr(OH)_4$ erhaltene liefert beim Eindunsten über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ stark durch J gefärbte sehr hygroskopische Nadeln, die (z. B. durch Ae. oder CS_2) nicht vom J befreit und geeignet getrocknet werden können. VENABLE u. BASKERVILLE (328). [S. a. unter d).]

b) $ZrOJ_2,8H_2O$. — Zu S. 35, Darst. 1. dieser Verb. — Dabei bildet sich bisweilen auch ein unl. Oxyjodid. STÄHLER u. DENK (2611, Fußnote 3.). Die Literaturangabe VENABLE u. BASKERVILLE ist zu streichen.

Zu S. 35, Z. 5 bis 7 im Abschnitt C, b). — Auch wenn $CHCl_3$ und CS_2 kein J mehr ausziehen, bleibt die Verb. hell gelbbraun. — An der Luft wenig beständig, auch nach dem Trocknen zwischen Papier. — Die wss. Lsg. zers. sich beim Erwärmen. WEIBULL.

Auf S. 35 füge vor Abschnitt D. ein:

d) *Kolloid.* — Die Lsg. von $Zr(OH)_4$ in HJ liefert beim Eintrocknen eine gefärbte harte unl. M.; unl. in W. und Säuren. — Verliert in 3 Stdn. bei 100° bis 120° 11.07 %. — Gef. 32.14 % Zr, 27.88 J, 28.64 H_2O (aus dem Unterschied). VENABLE u. BASKERVILLE.

D. *Zirkoniumjodid-Ammoniake.* b) $ZrJ_4,8NH_3$. — Zu S. 36, Z. 3 v. o. — Im Original steht, sicher fälschlich, wenn fl. NH_3 wirklich gemeint ist, +60°.

Auf S. 36 lies im 2. Absatz die Analysen folgendermaßen: — Nach (1) Schwankungen in den Analysenergebnissen. — Nach (2) gef. 12.49 % Zr, 65.97 J, 19.49 NH_3 (ber. 12.34, 69.13, 18.53); nach Überleiten von trocknem H bei gewöhnlicher Temp., bis nur noch schwacher Geruch nach NH_3 bemerkbar ist, gef. 11.47 Zr, 68.92 J, 15.90 NH_3. — Gef. nach (3) 17.69 NH_3. STÄHLER u. DENK (2615).

E. *Zirkonyljodate. Basisch.* a) *Allgemeines* und *Verschiedenes.* — So lies auf S. 36 im 3. Absatz und ergänze diesen folgendermaßen: — Aus $ZrOCl_2$-Lsg. durch wss. HJO_3 als weißer, in W. unl. Nd. WEIBULL (I, 53). HJO_3 gibt in $ZrOCl_2$-Lsg. sofort einen Nd., nie $ZrO(JO_3)_2$, sondern stets basisches Salz, dessen Zus. von der

Konz. der $ZrOCl_2$-Lsg. und von der Art des Waschens mit W. abhängt. F. P. VENABLE u. I. W. SMITHEY (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1722). [Zum großen Teil auch bei F. P. VENABLE u. D. H. JACKSON (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 2354). Die folgenden Angaben sämtlich von VENABLE u. SMITHEY. Die anal. (% $ZrO:JO_3$) beziehen sich auf die Verbb. ohne Hydroxyl-H_2O.]

b) $3ZrO(OH)_2,ZrO(JO_3)_2$. — Aus verd. $ZrOCl_2$-Lsg.; mit 30 l sd. W. in Mengen von je 1 l gewaschen. Von den Mol. sind 75 % hydrolysiert. — Gef. 55.38, 44.62 (ber. 54.92, 45.08).

c) $2ZrO(OH)_2,ZrO(JO_3)_2$. — Wie b), aber mit 20 l sd. W. gewaschen. Hydrolyse 66.7 %. — Gef. 48.33, 51.67 (ber. 47.75, 52.25).

d) $3ZrO(OH)_2,4ZrO(JO_3)_2$. — Aus verd. Lsg., mit 6 l k. W. gewaschen. Hydrolyse 43.1 %. — Gef. 34.73, 65.27 (ber. 34.76, 65.23).

e) $5ZrO(OH)_2,8ZrO(JO_3)_2$. — Aus wenig verd. Lsg., ungewaschen. Hydrolyse 38.5 %. — Gef. 33.14, 66.86 (ber. 33.11, 66.89).

f) $ZrO(OH)_2,2ZrO(JO_3)_2$. — Aus konz. Lsg., ungewaschen. Hydrolyse 33.4 %. — Gef. 30.62, 69.38 (ber. 31.96, 68.64).

Zirkonium und Phosphor.

A. *Zirkoniumphosphid.* ZrP_2. — Gleich hier hinter lies auf S. 36: — B. aus Zr und P s. S. 663.

B. *Zirkonium, Phosphor und Sauerstoff.* — So lies auf S. 36 im 3. Absatz v. u. und fahre fort:

B[1]. *Zirkoniumhypophosphit.* $Zr(H_2PO_2)_4,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Man versetzt $Zr(NO_3)_4$-Lsg. mit übsch. H_3PO_2, bis sich der amorphe Nd. wieder gel. hat, gibt viel A. zu, läßt längere Zeit stehen und trocknet über $CaCl_2$. Löst sich der Nd. wegen Ggw. von H_3PO_3 in der H_3PO_2 unvollständig, so wird nach reichlichem Zusatz von H_3PO_2 filtriert. — Farblose Kristalle, häufig zu schiefen Kreuzen (im Winkel 60° bis 65°) verwachsen. Von hohem Lichtbrechungsvermögen; im polarisierten Licht doppelbrechend mit nahezu orientierter Auslöschung. Färbt sich im Sonnenlicht schnell, in diffusem Tageslicht in mehreren Wochen tief violett ohne merkliche Zers. — Elektrolyse der Lsg. führt Zr und $[H_2PO_2]$ an die Anode, sodaß eine komplexe Säure vorliegt, die nicht isoliert werden konnte. — Gef. 34.77 % ZrO_2, 32.31 $H_2P_2O_3$ (ber. 35.04, 31.90). O. HAUSER u. H. HERZELD (*Z. anorg. Chem.* **84**, (1914) 93).

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Verb. α) im frischen lufttrocknen Zustand. — Das H_2O wird leicht abgegeben. HAUSER u. HERZFELD (93).

B[2]. *Zirkoniumsubphosphat.* ZrP_2O_6,H_2O. — Ohne nähere Angaben auch bei M. KOSS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 687). — Man fällt mäßig w. Lsg. von $Zr(NO_3)_4$ in verd. HCl mit übsch. $NaH_3P_2O_6$ und trocknet an der Luft. — Feinkristsch. Nd. Unl. in verd. Mineralsäuren. — Gef. 46.48 % ZrO_2, 47.21 PO_2 (ber. 46.07, 47.18). HAUSER u. HERZFELD (92).

B[3]. *Zirkoniumphosphate.* b) *Zirkonium-* und *Zirkonylorthophosphate.* b[1]) *Allgemeines.* — So lies auf S. 36, Z. 1 im 2. Absatz v. u. und fahre fort: — Aus stark saurer Lsg. durch H_3PO_4 gefälltes ist $Zr(HPO_4)_2$ [noch mit aq.?]. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 195). Aus sd. H_3PO_4 fällt in Ggw. von NH_4Cl und HCl (Säurenormalität 4 oder 0.72) beim Zutropfen von $Zr(NO_3)_4$ oder $ZrOCl_2$ immer (bei 105° getrocknet) $Zr(OH)PO_4$ und $Zr(HPO_4)_2$

im Verhältnis 4 : 3. Beim Glühen wird $2ZrO_2,5ZrP_2O_7$ (gef. 40.3 % Zr, 60.3 PO_4; ber. 40.4, 60.6) erhalten. Aus amkal. Lsg. fällt ein Nd. von wechselnder Zus. F. OBERHAUSER (*Ber.* **60**, (1927) 41). [S. a. WEISS, sowie WEDEKIND u. WILKE unter ε²).] Beim Fällen der Lsgg. ist bemerkenswerte Neigung zur B. von Pyrophosphat vorhanden, F. P. VENABLE (*Zr and its compounds, Am. Chem. Soc. Monograph. Series* **1922**, 91); meist, namentlich in Ggw. von Säuren, nicht. DE BOER (195). Die Ndd. [s. a. S. 703] sind ZrO_2 und P_2O_5 enthaltende Gele. W. BILTZ u. W. MECKLENBURG (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 2110). $(NH_4)_2HPO_4$ fällt gallertartige basische Phosphate statt eines körnigen Nd., wenn die Acidität nicht mindestens 0.5% beträgt. Der Nd. gibt an W. PO_4''' ab. P. NICOLARDOT u. A. RÉGLADE (*Compt. rend.* **168**, (1919) 348); G. E. F. LUNDELL u. H. B. KNOWLES (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 1801). Der durch $(NH_4)_2HPO_4$ aus schwach saurer Lsg. gefällte ist unl. in NH_3 (Gegensatz von Fe). R. LESSNIG (*Z. anal. Chem.* **67**, (1925/26) 344). — Adsorption fremder Hydroxyde wie bei ZrO_2, aq. [S. 699]. OBERHAUSER. Das gefällte geht beim Schm. mit K_2SO_4 in hoher Temp. (1400° bis 1500°) in kristsch. ZrO_2 über. H. GRANDEAU (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1135; *Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 230). Schm. mit K_3PO_4 liefert wahrscheinlich Kaliumzirkonat, unter Zusatz von KCl oder Schm. mit $K_4P_2O_7$ kristsch. $K_2Zr(PO_4)_2$, mit $(KPO_3)_n$ kristsch. $KZr_2(PO_4)_3$. L. TROOST u. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1427, 1425, 1424). Sd. HCl [bis 1 n.] löst nur Spuren. OBERHAUSER (38). — *Komplexe* entstehen in klarer Lsg. (auch fest zu erhalten) durch schnelles Zugeben von übsch. Zr-Salzlsg. zu saurer Phosphatlsg. oder durch Erhitzen des gefällten Phosphats mit $Zr(OH)_4$ und HCl. OBERHAUSER (38).

b²) *Einzelne Verbindungen.* α) $2ZrO_2,P_2O_5,xH_2O$. α¹) *Wasserfrei.* — Nun folgt b, α) von S. 36 und dann:

α²) *Mit 1 Mol. H_2O. Oder* vielmehr $(ZrO)HPO_4$. — Man macht die Lsg. von ZrO_2, aq. in möglichst wenig H_2SO_4 mit NaOH schwach alkal., versetzt mit Na_2HPO_4 und säuert mit H_2SO_4 stark an. PH. E. BROWNING, G. S. SIMPSON u. L. E. PORTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **42**, (1916) 107).

β) $5ZrO_2,3P_2O_5,9H_2O$. *Bzw.* $(ZrO)_5H_8(PO_4)_6,5H_2O$. — So lies auf S. 36 im letzten Absatz und ersetze diesen [die Analysen bleiben] durch folgendes: — Man mischt die Lsgg. von $ZrOCl_2$ und Na_2HPO_4, wäscht den Nd. mit w. HCl-W., kocht dann mehrmals, unter jedesmaligem Abgießen, mit reinem W., bis keine Säure mehr ausgezogen wird, und trocknet bei 100°. WEIBULL (I, 50).

γ) $3ZrO_2,2P_2O_5,5H_2O$. *Bzw.* $(ZrO)_3H_6(PO_4)_4,2H_2O$. — So lies auf S. 37 im 1. Absatz und dann weiter: — 1. Man setzt Na_2HPO_4 zu übsch. $Zr(SO_4)_2$-Lsg. und trocknet den Nd. bei 100°. — 2. Man fügt H_3PO_4 zu $ZrOCl_2$-Lsg., wäscht so lange (etwa 1 Woche) mit w. W., bis kein P_2O_5 mehr fortgeht und trocknet bei 105°. — Beständiger als δ) und ε). WEIBULL (I, 49). [Die Analysen auf S. 37 bleiben.] — Entsteht auch (mit nicht bestimmtem H_2O-Gehalt) beim fortgesetzten Waschen von ε³) mit w. W. WEIBULL (I, 49).

δ) $5ZrO_2,4P_2O_5,8H_2O$. — Hier hinter lies auf S. 37: — Man versetzt übsch. HCl enthaltende $ZrOCl_2$-Lsg. mit Na_2HPO_4, [wäscht mit HCl-haltigem W.] und trocknet bei 100°. — Weißer voluminöser Nd. Beim Glühen wasserfrei. Unl. in Säuren. — Gef. 45.58 (46.10) % ZrO_2, 43.56 (43.95) P_2O_5, 10.11 H_2O (ber. 45.58, 43.56, 10.11). PAIJKUL (I, 29).

ε) ZrO,P_2O_5,xH_2O. — Auf S. 37 lies nach Abschnitt ε¹) [ε²) dort wird ε³)]:

ε²) *Mit 1 Mol. H_2O.* — H_2O als Konstitutions-H_2O; [sonst wohl noch aq.]. — Also $Zr(HPO_4)_2$. *Sekundäres Zirkoniumphosphat.* — 1. Aus stark saurer Zr-Salzlsg. durch H_3PO_4, $(NH_4)_2HPO_4$ oder Na_2HPO_4. L. WEISS bei E. WEDEKIND u. H. RHEINBOLDT (*Ber.* **47**, (1914) 2149). Man fällt die Lsg. von

$Zr(OH)_4$ in konz. HCl, zu der noch mindestens dieselbe Menge HCl gesetzt ist, mit verd. H_3PO_4 (1 Vol. D. 1.75, 3 Vol. W.), läßt absitzen, wäscht abwechselnd mit konz. HCl und W., zuletzt mit W. [S. auch S. 683]. DE BOER (193). — 2. Man schüttelt 10 g $Zr(OH)_4$-Gel (1.435 g ZrO_2) 60 Stdn. mit 150 ccm 2n. H_3PO_4 (diese wird zunächst nur adsobiert [vgl. S. 699]), filtriert und wäscht, bis kein P_2O_5 mehr abgegeben wird. E. WEDEKIND u. H. WILKE (*Koll. Z.* **34**, (1924) 288). — Glühen liefert $Zr_2P_2O_7$. WEDEKIND u. RHEINBOLDT; DE BOER (195). — W. hydrolysiert erheblich. DE BOER (192). [Vgl. STEIGER (*J. Wash. Acad.* 8, (1918) 637).] An W. wird auch bei andauerndem Kochen kein P_2O_5 abgegeben. WEDEKIND u. RHEINBOLDT. — Alkalihydroxyd (40 %ig. bei mehrstündigem Kochen) setzt oberflächlich in sehr beschränktem Maße um. Es löst in Ggw. von H_2O_2 sehr leicht zu Perzirkonat, das durch A. fällt und dessen Lsg. beim Erhitzen schnell dichtes $Zr(OH)_4$ fallen läßt. Alkalihydroxyd löst frisch gefälltes Phosphat nicht in Ggw. org. Verbb., deren OH-Gruppen entfernt voneinander sind (Hydrochinon, Phloroglucin, Pikrinsäure); löst leicht schon in der Kälte in Ggw. von Verbb. mit mindestens 2 OH-Gruppen an benachbarten C-At., und zwar höherwertigen Alkoholen (Glycerin, Glukose, Rohrzucker, Pyrocatechin, Pyrogallol) und aliphatischen Oxysäuren (Wein-, Äpfel-, Milchsäure). Aus den Lsgg. fällt $Zr(OH)_4$, wenn man so viel HCl zusetzt, daß die Rk. gegen Phenolphthaleïn noch gerade alkal. bleibt, noch besser rein nach vorherigem Fällen des Alkaliphosphats mit $BaCl_2$. J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 84). — HFl löst, DE BOER (192); auch getrocknetes und geglühtes Phosphat (also ZrP_2O_7); konz. H_2SO_4, konz. H_3PO_4 und wss. Oxalsäure (leicht) nur frisch aus stark saurer Lsg. gefälltes (also nicht hydrolysiertes) oder feucht aufbewahrtes. Die Lsgg. in HFl sind beständig. Die in H_2SO_4 und H_3PO_4 scheiden beim Verd. mit W. Phosphat ab. Die in Oxalsäure zers. sich beim Erhitzen oder Zufügen von A. oder Mineralsäure. Basen im Übsch. fällen $Zr(OH)_4$. DE BOER u. VAN ARKEL. Aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 fällt das gleiche Vol. W. (wie auch bei der Hf-Verb.) vollständig, viel leichter aus der Lsg. in Oxalsäure eine Mineralsäure einen leicht filtrierbaren Nd. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 211). — Gef. $ZrO_2 : 2H_3PO_4$ = 1.435 : 2.285 (ber. 1.435 : 2.295). WEDEKIND u. WILKE.

ε³) *Mit 2 Mol. H_2O.* Bzw. *Zirkonylphosphat.* $ZrO(H_2PO_4)_2$. — Auf S. 37, Z. 1 von Abschnitt ε²) lies „einer Lsg. von $ZrOCl_2$ in verd. HCl" statt „von wss. $ZrCl_4$".

Zu S. 37, Z. 2 im Abschnitt ε²). — Setzt man $ZrOCl_2$ zu H_3PO_4 und wäscht den Nd. Cl-frei, so entspricht der bei 110° getrocknete $11ZrO_2,10P_2O_5,13H_2O$ [wohl ein Gemenge, P.]. WEIBULL (I, 48). — 2. Man tropft zur Lsg. von 2 g $ZrOCl_2,8H_2O$ (mit etwa 0.4 % Hf) in 1.5 l 6 n. HCl unter ständigem Rühren die von 2 g Na_2HPO_4 in 1.5 l 6 n. HCl, wäscht den fein verteilten weißen Nd. häufig durch Dekantieren mit 6 n. HCl, filtriert und trocknet unter 80°. — Verliert von etwa 125° ab ungefähr gleichmäßig H_2O, bei 700° noch nicht sämtliches, geht zuletzt in d) über. G. v. HEVESY u. K. KIMURA (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 775; *J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 2541).

Zu S. 37, Z. 3 im Abschnitt b, ε²). — In 100 ccm der Lsg. in 10 n. HCl sind bei 20° 0.0061 g $ZrO(PO_3)_2$, in 6 n. 0.0033; oder 1 l Lsg. enthält 0.00023 bzw. 0.00012 Mol. $ZrO(H_2PO_4)_2$. HEVESY u. KIMURA.

Zu S. 37, Abschnitt b, ε²), Analysen. — Die Analyse von WEIBULL bezieht sich auf die bei 105° getrocknete Verb. — Gef. 41.6 % ZrO_2, 46.6 P_2O_5, 11.9 H_2O (ber. 40.91, 47.14, 11.95). HEVESY u. KIMURA.

c) *Zirkoniumpyrophosphat.* — S. a. unter b[1]). — ZrP_2O_7. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 37, Z. 1 im Abschnitt B, c) und fahre fort: — Durch Glühen von b), namentlich des aus stark saurer Lsg. gefällten. DE BOER (195).

β) *Mit 1½ Mol. H_2O.* — Nun folgt Abschnitt c) von S. 37 mit folgender Änderung: — *Bzw.* $(ZrO)H_2P_2O_7,{}^1/_2H_2O$. *Zirkonylpyrophosphat.* — Man tropft Zirkonylsulfatlsg. in wss. Na_2HPO_4 und trocknet bei 100°. WEIBULL (I, 51).

Auf S. 37 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

d) *Zirkonylmetaphosphat.* $ZrO(PO_3)_2$. — Die Formel ist ZrP_2O_7 vorzuziehen. Aus b[2], ε[3]) durch längeres Glühen (über 700°). HEVESY u. KIMURA.

Auf S. 37 lies im letzten Absatz: — C. *Zirkonium, Phosphor und Halogene.* — Nun fahre zunächst fort:

C[1]. *Zirkonium, Phosphor und Fluor.* a) *Fluorphosphorigzirkonsäure.* — Aus Zirkoniumphosphit und HFl. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 196).

b) *Fluorphosphorzirkonsäure.* — Konz. einer Lsg. von $Zr(HPO_4)_2$ in HFl. — Kristalle. Starke Säure. Liefert Salze mit NH_4, Pyridin- und Anilinhydrofluorid, K, Li, Na, Ba, Mg, Zn, Ni, Cu. Die des NH_4 und K entstehen durch Lösen von $Zr(HPO_4)_2$ in $(NH_4)HFl_2$ und $KHFl_2$. VAN ARKEL u. DE BOER.

C[2]. *Zirkonium, Phosphor und Chlor.* a) $2ZrCl_4,PCl_5$. — Nun folgt der letzte Absatz von S. 37 mit folgenden Ergänzungen: — 1. Man schm. das schnell hergestellte Gemenge von wenig hydrolysiertem $ZrCl_4$ und der Hälfte PCl_5 (Übsch. bei Ggw. einer merklichen Menge $ZrOCl_2$) im Destillierkolben aus Pyrexglas mit weitem Hals und weitem Ablaufrohr bei 200° bis 300° unter Durchleiten von trockenem CO_2, wobei $POCl_3$ und (bei Übsch.) PCl_5 abdest., dest. die (bei rohem $ZrCl_4$) braune oder dunkelgrüne Schmelze fortgesetzt, fraktioniert unter Zusatz von PCl_5, fängt den zwischen 400° und 416° übergehenden Anteil auf und läßt die Fl. erstarren. — 2. Einw. von übsch. PCl_5 auf b), $ZrOCl_2$ oder ZrO_2. — 3. Erhitzen eines Gemischs von ZrO_2, $Zr(HPO_4)_2$ und C im Cl-Strom. — Weiß, kristsch. Erstarrungspunkt 164.5°, oft Unterkühlung bis 158°. Luftfeuchtigkeit hydrolysiert schnell. W. reagiert heftig unter Entw. von HCl, Lösen eines Teils des Zr als $ZrOCl_2$ und Fällen des andern als Phosphat. NaOH fällt nur ZrO_2,aq. — Gef. 28.4% Zr, 67.7 Cl (ber. 26.9., 28.5). A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 291).

b) $2ZrCl_4,POCl_3$. — 1. Man läßt die nach (1) unter a) bei 363° bis 364° übergehende Fraktion erstarren. — 2. Dest. der aus $ZrCl_4$ und $POCl_3$ erhaltenen Schmelze. — Glasartige M. Verhält sich gegen W. und NaOH wie a). — Gef. 27.9% Zr, 63.7 Cl (ber. 29.1, 63.1). VAN ARKEL u. DE BOER (294).

Zirkonium und Bor.

A. *Zirkoniumborid.* Zr_3B_4. So lies auf S. 38, Z. 2 v. o.

Zu S. 38, Z. 6 v. o. — Das Prod. von TUCKER u. MOODY dürfte Al aus dem verunreinigten Zr enthalten haben. Man preßt das ber. Gemisch der Bestandteile (20 g 97.5 %ig. fein zerriebenes Zr und 4 g amorphes B) unter mehreren Hundert Atm. zu 2 Stangen von 5 bis 10 mm Dicke, setzt sie als Elektroden in einen Lichtbogenofen, bringt ihre glatten Schmalenden in innige Berührung, evakuiert den Ofen (15 bis 20 mm), entfernt die Feuchtigkeit aus ihm durch Verbrennen

von H an einer glühenden Pt-Spirale und Aufnahme des H_2O in P_2O_5, bringt durch Gleichstrom von 64 bis 72 Volt und 40 bis 80 Amp. die Elektrodenenden zum Glühen, zieht den Lichtbogen und unterhält ihn in dem Maße, wie die eine Elektrode abschm. Die Zerstäubung ist lebhaft. — Silberglänzende metallische Kügelchen. D. 4.98 (5.00). Härte 7. — Bei gewöhnlicher Temp. sehr luftbeständig. Glühen im Cl-Strom schließt am schnellsten auf. — Geschm. Alkalihydroxyd greift sehr langsam an, während fein gepulvertes durch schm. Na_2CO_3 völlig aufgeschlossen wird. — Säuren, außer HFl, greifen kompaktes nicht an. Auf fein gemahlenes wirkt k. HNO_3 wenig (Gegensatz zu anderen Boriden), w. verd. HCl ziemlich lebhaft, Königswasser teilweise. — Gef. 86.38 (86.58) % Zr, 12.54 (12.3, 12.58) B, auch 0.96 ZrO_2 (ber. 86.07, 13.93). E. WEDEKIND (*Ber.* **46**, (1913) 1201).

B. *Zirkoniumborate.* — Zu S. 38, Schluß des 2. Absatzes. — Becquerelstrahlen veranlassen weißliche Thermolumineszenz. ST. MAYER u. K. PRZIBRAM (*Ber. Wien. Akad.* **123**, (1914) 653; *N. Jahrb. Miner.* **1916** I, 277).

Zirkonium und Kohlenstoff.

A. *Zirkoniumcarbide.* A[1]. *Von unbestimmter Zusammensetzung und Allgemeines.* — So lies auf S. 38, Z. 1 im 3. Absatz und laß diesen, Z. 5 bis 1 v. u. im 3. Absatz v. u. sowie die Ergänzungen folgen. — 1. Beim el. Erhitzen von rohem ZrO_2, das in ein Kohlenrohr eingestampft ist. L. WEISS (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 213). Aus natürlichem ZrO_2 und Kohle im el. Lichtbogen (600 Amp.). E. WEDEKIND (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 654; *Ber.* **43**, (1910) 296). Formt man aus ZrO_2 mit 1 % Stärke und 10 % W. Tiegel und brennt bis 2400°, so ist die Oberfläche blauschwarz durch B. von Carbid. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 206). — 2. Aus Silikaterz und Kohle unter redd. Bedingungen im el. Ofen. CARBORUNDUM Co. (*Am. P.* 1576275, 13. 3. 1924). — Hell metallisch glänzende Kriställchen. WEISS. — Sdp. 5100° geschätzt (nach der fraktionierten Dest. im el. Lichtbogen), der höchste unter denen der beständigen Carbide. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 275, 279, 281 [II]). Weniger flüchtig als Platin. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 371). — Liefert einen Lichtbogen mit größerer Lichtwirkung als Titancarbid, S. A. TUCKER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **16**, (1909) 226), mit geringerer. W. S. WEEDON (ebenda). Der Lichtbogen [vgl. den des Zr und ZrO_2, S. 661 u. 694] ist sehr kurz, flammt unterbrochen, hat eine glänzend gelbe Hülle, die sehr reich an ständigem Spektrumlicht ist, bildet auf der positiven Kohle stark glänzende kleine Krater, auf der negativen sehr zerstreute matte und Absätze von ZrC. Beim Unterbrechen des Bogens wird das Carbid auf der negativen Kohle teilweise in ein stark weißes (auch in der Kälte) Oxyd umgewandelt. MOTT (II, 291). — Gef. im techn. 73.88 (83.78) % Zr, 23.50 (12 %) C; außerdem 0.63 (1.00) Fe, 0.41 (0.48) Ti, 0.10 (1.40) Si. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 217).

Erhitzt man Stäbchen, die aus monoklinem ZrO_2 (aus dem Nitrat) und Acheson-Graphit gepreßt sind, im Kohlerohr-Ofen, so sind die Gleichgew.-Drucke bei 1880° (K) 0.522 Atm., 1914° 0.856, 1948° 1.21, 1982° 1.67, 2015° 2.32. Von den möglichen festen Phasen (monoklinem und kubischem ZrO_2, Zr_2O_3, ZrO, ZrC_2, ZrC, Zr, C, festen Lsgg.) tritt nach X-Strahlen-Unterss. von S. B. HENDRICKS nur ZrC auf. Die Zunahme der freien Energie und des Wärmeinhalts bei der Rk. $ZrO_2 + 3C = ZrC + 2CO$ zwischen 1880° und 2015° (K) ist $\Delta F^0 = 151.800—78.68\ T$ und $\Delta H = 151.800$ WE. Bei 1930° wird die Änderung der freien Energie Null und der Gleichgew.-Druck 1 Atm. C. H. PRESCOTT JR. (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2536, 2545, 2548).

A[2]. *Bestimmte Verbindungen.* a) ZrC. — Zu S. 38, Z. 3 im 4. Absatz. — B.-Wärme Zr + C = — 34.880 WE. PRESCOTT (2549). — 1. Das gepreßte Gemenge von ZrO_2 und C wird schwach geglüht und im einseitig geschlos-

senen Kohlenrohr mit 1000 Amp. und 50 Volt 10 Min. erhitzt, zuletzt, wenn ein Teil des ZrO_2 sich verflüchtigt und schm., sehr kräftig. Am Boden des Rohres sammelt sich dann eine wenig umfangreiche geschm. M. oder metallische Kugeln. Oft wird das Kohlenrohr durchlöchert oder springt. Dann nimmt das ZrC aus dem Ofen CaC_2 auf, durch das es an der Luft zerfällt. Bei schwächerem Strom wird die Verb. N-haltig. Wechselnde Mengen C geben immer nur ZrC. H. MOISSAN u. F. LENGEFELD (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1276). Man erhitzt ZrO_2 und Kohle im Wolframrohrofen bei mindestens 1900° im H-Strom, zum zweiten Mal, wenn das Prod. noch freien C enthält. Mit 7 bis 10% Graphit [oder erst nach dem Schm.?]. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 171). — 2. Aus $ZrCl_4$-Dampf, H und etwas CO unter Vermittlung eines glühenden W-Drahts wie ZrN [S. 707]. Kohlenwasserstoff statt CO kann außerdem C absetzen. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 348).

Zu S. 38, Z. 5 bis 7 im 4. Absatz. — Nach (1) graues metallisches Pulver oder graue gesinterte Stücke, FRIEDERICH u. SITTIG; nach (2) schwarzglänzend, metallähnlich, sehr hart. VAN ARKEL u. DE BOER (348). Krist. kubisch, flächenzentriert, im NaCl-Typus; Kantenlänge des Elementarwürfels 4.76 Å. nach (1), 4.71 nach (2). 4 Mol. in der Elementarzelle. Die Gitterpunkte sind wohl neutrale At. K. BECKER u. F. EBERT (*Z. Phys.* **31**, (1925) 268); auch bei FRIEDERICH u. SITTIG (188); A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 286). — D. des hoch erhitzten nach (1) 6.90 (ber. 6.51). FRIEDERICH u. SITTIG (172). Mol.-Vol 15.0 nach (2). VAN ARKEL. Härte des geschm. nach (1) 8 bis 9 (graphitfrei jedenfalls höher), FRIEDERICH u. SITTIG; nach (2) sehr hoch. VAN ARKEL u. DE BOER. — Mol.-Wärme 8.0. PRESCOTT (2549). Schm. bei 3400° bis 3500° abs., ohne C abzugeben. FRIEDERICH u. SITTIG (173, 189). — Die el. Leitfähigkeit ist metallisch, VAN ARKEL; die des Pulvers sehr gut. FRIEDERICH u. SITTIG (172). Spez. Widerstand des geschm. bei Zimmertemp. $\sigma \times 10^4$ = etwa 0.7, beim Schm. 6 bis 7 Ohm. FRIEDERICH u. SITTIG (173, 189).

Zu S. 38, Z. 7 v. u. im 4. Absatz. — Verbrennt in O bei Dunkelrotglut mit lebhaftem Glanz. MOISSAN u. LENGEFELD. Das Gew. eines aus dem Pulver gepreßten und bei 1250° in H gebrannten Stabes nimmt beim Glühen an der Luft um 20% zu (ber. 19.4 für Zr = 91.0). FRIEDERICH u. SITTIG (172). — S verflüchtigt sich, ehe es sich verbinden kann; im S-Dampf entsteht bei Dunkelrotglut wenig ZrS_2. Erglüht bei 250° in Cl. MOISSAN u. LENGEFELD.

Zu S. 38, Z. 5 v. u. im 4. Absatz. — $KClO_3$ wirkt unter Explosion, schm. KCN nicht. MOISSAN u. LENGEFELD.

Zu S. 38, Ende des 4. Absatzes. — Ähnliche Angaben über die Löslichkeit in Säuren bei FRIEDERICH u. SITTIG (172).

b) ZrC_2(?). — Gleich hier hinter lies auf S. 38 im 3. Absatz v. u. — Scheint a) mit gel. C zu sein. PETERS.

Zu S. 38, Z. 3 im 3. Absatz v. u. — Im Lichtbogenofen entsteht unter erheblichem Verlust durch Zerstäuben und Abbrand eine harte, schwer chlorierbare M. nebst einzelnen metallisch aussehenden Kügelchen der Verb. In möglichst feiner Verteilung: Man erhitzt ZrO_2 (nur durch Spuren SiO_2 verunreinigt) mit fein gemahlenem möglichst aschefreiem Petrolkoks, dessen Fe-Gehalt durch h. konz. HCl vermindert worden ist, in 1 Stde. auf 2200° im geschlossenen el. Widerstandsofen. Fast 100% Ausbeute. O. RUFF u. R. WALLSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **128**, (1923) 100). Man bringt z. B. bei einem Gemenge von 1 T. ZrO_2 und 0.3 T. C im Graphittiegel die Temp. zunächst auf etwa 1900°, bei der lebhafte Gas-Entw. beginnt, steigert sie langsam bis zu deren Beendigung und schließlich auf 2100°. Es kann auch ZrO_2 allein in

kohlender Atm. nicht bis zum Schmp. des Carbids erhitzt werden. O. RUFF (*D. R.-P.* 286054, 10. 7. 1914). — Cl greift bei 300° bis 400° leicht an. RUFF u. WALLSTEIN. — Gef. 78.8% Zr (ber. 79.2). RUFF u. WALLSTEIN.

B. *Zirkoniumcarbonate.* B[1]. *Allgemeines und Verbindungen von nicht angegebener Zusammensetzung.* — So lies auf S. 38 im 2. Absatz v. u. und fahre gleich fort: — Bekannt sind basische Zirkonylcarbonate und das normale Salz; keine Verb. ist wasserfrei. CHAUVENET (IV, 457). — Nun füge den 2. Absatz v. u. auf S. 38 und die Nachträge an.

Zu S. 38, Ende des vorletzten Absatzes. — Bei Einw. von CO_2 auf ZrO_2 [S. 695] entsteht wohl keine bestimmte Verb. CHAUVENET (IV, 455). — A. MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 256) gibt keine Formel an für das in Essigsäure ll. Carbonat [vgl. S. 39, Z. 2 bis 4 v. o.], das beim Einfließenlassen von $Zr(NO_3)_4$-Lsg. in nicht übsch. $(NH_4)_2CO_3$ und Durchleiten von CO_2 während einiger Zeit entsteht.

B[2]. *Basische Zirkonylcarbonate.* — Über basische Carbonate s. a. S. 20 und 703.

a) $4ZrO_2,CO_2,H_2O$. — Aus d, β) bei 250°. — Gef. 88.59% ZrO_2, 8.19 CO_2, 3.22 H_2O (ber. 88.61, 7.95, 3.41). CHAUVENET (IV, 456).

b) $3ZrO_2,CO_2,xH_2O$(?). α) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Es folgen die Angaben über diese Verb. auf S. 38 unten und 39 oben, sowie: — Durch Fällen mit Na_2CO_3 bildet sich d, β). CHAUVENET (IV, 455).

β) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. Bzw. $2ZrO(OH)_2,ZrO.CO_3,6H_2O$. *Basisches Zirkonylcarbonat.* — Vgl. BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1824**, 315; *Ann. Chim. Phys.* **29**, (1825) 337). — Man leitet CO_2 längere Zeit in die wss. Aufschwemmung von frisch gefälltem ZrO_2,aq. und trocknet 1½ Monate über H_2SO_4 und $CaCl_2$ bei etwa 8°. — Gef. 66.77% ZrO_2, 26.47 H_2O (ber. 65.98, 26.06). WEIBULL (I, 65).

c) $5ZrO_2,2CO_2,3H_2O$. — Aus d, β) über 60°. — Gef. 81.11% ZrO_2, 11.55 CO_2, 7.34 H_2O (ber. 81.20, 11.65, 7.15). CHAUVENET (IV, 456).

d) $2ZrO_2,CO_2,xH_2O$. α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Aus β) in trockner Leere. CHAUVENET (IV, 455).

β) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Man fällt Zr-Lsg. mit Na_2CO_3 irgendwelcher Konz. und trocknet die scheinbare Gallerte an der Luft. CHAUVENET (IV, 455). — 2. Kochen des durch Na_2CO_3 fallenden Nd. mit einem Übsch. des Reagens. MARDEN u. RICH (I, 64). — Fein kristsch. Erhitzt man unter Fortführen des W.-Dampfes durch trocknen H, so entsteht gleich über 60° c), gegen 250° a), bis 400° vielleicht andere Hydrate mit verschieden kondensierten Mol.; von 400° ab gehen die letzten kleinen Mengen CO_2 und H_2O fort. — Unl. in W. — Gef. 57.08% ZrO_2, 9.66 CO_2, 33.26 H_2O (ber. 56.59, 10.06, 33.24). CHAUVENET.

B[3]. *Normal.* $ZrOCO_3,2H_2O$. — Aus B[2], d, α) durch CO_2 bei 30 bis 40 Atm. Druck. — Gef. 20.29% CO_2 (ber. 21.7). CHAUVENET (IV, 456).

B[4]. *Ammoniumzirkoniumcarbonat.* — So lies statt c) usw. im 3. Absatz auf S. 39 und füge an: — Die Lsg. des durch $(NH_4)_2CO_3$ fallenden basischen Zirkoniumcarbonats im Übsch. von $(NH_4)_2CO_3$ ist durch NH_3 nicht mehr fällbar. Auch bei langem Kochen tritt, namentlich in stark amkal. Lsg., höchstens Trübung ein. In der Lsg. dürfte *Zirkoniumcarbonatosäure* mit dem komplexen Ion $[Zr(CO_3)_5]''''''$ anzunehmen sein. R. LESSNIG (*Z. anal. Chem.* **67**, (1925/26) 344, 352).

C. *Zirkoniumacetate u. -acetylacetonate.* C[1]. *Acetate.* a) *Basisch.* a[1]) *Allgemeines.* — So lies S. 39, 5. Absatz und entsprechend im folgenden:

a²) *Zirkonylacetate.* α) *Basisch.* $ZrO(OH)(C_2H_3O_2),H_2O$. — Man dunstet die Lsg. von ZrO_2,aq. in Essigsäure bei gewöhnlicher Temp. in der Leere ein, bis sie klebrig wird, läßt stehen und trocknet die hellgelbe durchsichtige, stark nach Essigsäure riechende M., die allmählich in kleine glasähnliche Stücke zerspringt, bei 90° bis zum gleich bleibenden Gew. Auch beim Abdampfen im Wssb. oder aus weniger saurer Lsg. sind keine Kristalle zu erhalten. Zufällig entstehende sind wohl, entsprechend dem Nitrat und Chlorid, normales Zirkonylacetat. — Über H_2SO_4 geht bei gewöhnlicher Temp. zunächst H_2O, dann Essigsäure fort, bei höherer umgekehrt. Nach mehrwöchigem Stehen im Exsikkator war die Zus. $ZrO(C_2H_3O_2)_2,4ZrO(OH)C_2H_3O_2$,aq. (wohl keine bestimmte Verb.). Auch über KOH gelangt man nicht zum konstanten Gew. — H_2O beginnt erst über 100° zu entweichen. — Gef. 61.44 % ZrO_2, 12.03 C, 3.34 H (ber. 60.91, 12.02, 3.01). WEIBULL (I, 67).

β) *Normal.* $ZrO(C_2H_3O_2)_2$. β¹) *Wasserfrei.* — Nun folgt Abschnitt C, a, β) von S. 39.

β²) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. Oder $Zr(OH)_2(C_2H_3O_2)_2$. — Entsteht als Zwischenprod. beim Überleiten von Essigsäuredämpfen über erhitztes ZrO_2 zwecks Darst. von Ketonen. J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [8] **28**, (1913) 341).

Auf S. 39 ist vor dem 2. Absatz v. u. einzufügen:

C². *Zirkoniumacetylacetonate.* a) *Von nicht ermittelter Zusammensetzung. [Basisch?]* — Die Lsg. von feuchtem Zirkoniumcarbonat (durch Zusatz von $Zr(NO_3)_4$ zu $(NH_4)_2CO_3$ unter Durchleiten von CO_2) in Acetylaceton bildet beim Erwärmen eine Gallerte, unl. in A. und $CHCl_3$, l. in Acetylaceton. Beim Abdunsten über H_2SO_4 lackartige M., aus der W. unvollständig ZrO_2,aq. abscheidet. A. MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 264).

b) *Normal.* $Zr(C_5H_7O_2)_4,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Mehrfaches Umkrist. von β) aus abs. A., W. BILTZ u. J. A. CLINCH (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 219), von höchstens 40° möglichst schnell, G. VON HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* **59**, (1926) 1891); aus Acetylaceton. G. T. MORGAN u. A. R. BOWEN (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 1259). — Nadeln, BILTZ u. CLINCH; monoklin, sehr stark doppelbrechend. Brechungsexponent nach O. BÖGGILD eine Spur größer als bei der Hf-Verb. D^{25}_4. 1.415; Mol.-Vol. 346. VON HEVESY u. LÖGSTRUP (1891). — Sintert von 185° ab. Schm. bei 194° bis 195°, BILTZ u. CLINCH; 193° bis 195°, MORGAN u. BOWEN; unter Zers. (Gelbfärbung). Sublimiert unter 0.001 mm Druck bei etwa 80°, unter 1 mm bei 120°; bei 125° Gelbfärbung (Zers.). VON HEVESY u. LÖGSTRUP (1892). — In CCl_4-Lsg. (0.5 und 0.8 : 30) monomol. BILTZ u. CLINCH. Löslichkeit bei 25° in A. 200 g/l, in CS_2 30 g, in CCl_4 47 g, in Acetylacetonat 56 g, immer nach längerem Schütteln unter Zers., durch die der Zr-Gehalt der Verb. steigt, z. B. in A. auf 23 %, in CS_2 auf 24 %. Ohne Zers. l. in Äthylenbromid, bei 25° 0.0907 Mol./l. Die Lsg. in CS_2 färbt sich nach einigen Stdn. kirschrot, schneller beim Erwärmen. Bei 30 mm Schichtdicke ist das gesamte sichtbare Spektralgebiet, bis auf das rote in gesättigter CS_2-Lsg. ausgelöscht. VON HEVESY u. LÖGSTRUP (1893). — Gef. 18.89 % Zr, 49.23 C, 5.98 H (ber. 18.62, 49.32, 5.75), BILTZ u. CLINCH; 18.51 Zr (ber. 18.62), MORGAN u. BOWEN; 18.76 Zr (ber. 18.71). VON HEVESY u. LÖGSTRUP.

β) *Mit 10 Mol.* H_2O. — 1. Man trägt in die k. Lsg. von 5 g Zirkoniumnitrat (von Merck; annähernd $3ZrO_2,2N_2O_5$) in 75 ccm W. in Anteilen 15 g Acetylaceton und 10 %ige Na_2CO_3-Lsg. in zum Lösen des Acetylacetons hinreichenden Mengen derart ein, daß die Fl. schwach sauer bleibt, läßt einige Stdn. stehen, saugt ab, wäscht einige (!) Male mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute 4.5 g; durch weiteres vorsichtiges Neutral. der Mutterlauge meist

noch etwas zu vergrößern. Wird die Fl. alkal., so entstehen amorphe M.M. BILTZ u. CLINCH (219). — 2. Aus der Lsg. von 1.30 g $Zr(C_5H_7O_2)_3Cl$ in 19.5 ccm W., 0.37 g Acetylaceton und der zum Lösen nötigen Menge Na_2CO_3. MORGAN u. BOWEN. — Ziemlich große hexagonale Kristalle. Längeres Waschen mit k. W. spaltet $Zr(OH)_4$ ab, das sich kolloid löst und die Fl. schaumig macht. Alkoh. NH_3 liefert keine Additionsverb. BILTZ u. CLINCH (222). Beim Schütteln mit CS_2 rot wie a). VON HEVESY u. LÖGSTRUP. — Gef. 14.00 u. 13.96 % Zr, 35.64 C, 7.37 H (ber. 13.59, 36.00, 7.20). BILTZ u. CLINCH. Gef. 13.35 Zr (ber. 13.56). MORGAN u. BOWEN.

D. *Zirkoniumoxalate.* D¹. *Verschiedenes.* — So lies auf S. 39 im vorletzten Absatz und füge an: — S. a. S. 17, 21, 700, 703.

D². *Einzelne Verbindungen.* a) *Basische* und *Zirkonyloxalate.* — So lies auf S. 39, Z. 3 v. u. und füge gleich an: — Über $Zr(OH)_{2.69}(C_2O_4)_{0.69}$, aq. s. S. 703.

Auf S. 40 ist hinter Z. 2 v. o. zu lesen:

β) $2Zr(OH)_4,Zr(C_2O_4)_2$,aq. — Aus schwach saurer $Zr(NO_3)_4$-Lsg. und Oxalsäure. — Pyramidenartige doppelbrechende Kristalle. Die über 30 %ig. H_2SO_4 ins Gleichgew. gekommenen enthalten 21.32 % (5.78 g Mol.) H_2O. Sie nehmen über 0 bis 20 %ig. H_2SO_4 W. auf, quellen stark an und werden klebrig, behalten aber die Doppelbrechung, bis sie zu einer milchigen Fl. zerfließen. Von 40 %ig. H_2SO_4 ab wird ohne Trübung mit wachsender Konz. immer mehr H_2O abgegeben, bis 12.97 % (3.52 Mol.) über 97 %ig. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 116, 120). Die von andern beschriebenen Kristalle hatten wohl einen Teil des H_2O an der Luft verloren. LÖWENSTEIN (113).

γ) $ZrO.C_2O_4xH_2O$. *Normales Zirkonyloxalat.* γ¹) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Zu S. 40, Z. 3 v. o. — Frisch gefälltes ZrO_2,aq. löst sich schwierig in Oxalsäure unter B. der Verb. — Man setzt Oxalsäure in kleinen Mengen (unter Vermeidung eines Übsch.) zu $ZrOCl_2$ (oder auch $Zr(SO_4)_2$), bis der Nd. beim Umrühren bleibt (Fällung unvollständig), läßt stehen, wäscht den weißen schlammigen Nd. mit k. W. durch Dekantieren, dann auf dem Filter, wodurch er sich zusammenballt, und trocknet bei 105°. Beim Waschen mit w. W. löst sich der größte Teil des Nd. zu einer opalisierenden Fl., die beim Abkühlen Oxalat abscheidet. — Klares durchsichtiges Gummi, das bald in harte Stücke zerspringt. Nicht getrocknet sll. in Oxalsäure. — Gef. 53.19 (52.27) % ZrO_2, 10.35 (9.71) C, 1.68 (1.55) H (ber. 52.95, 10.45, 1.74). WEIBULL (I, 69).

γ²) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Es folgen der 3. und 4. Absatz von S. 40.

δ) $2ZrO.C_2O_4,Zr(C_2O_4)_2,5H_2O$. *Zirkonylzirkoniumoxalat.* — Man dunstet die Lsg. von γ¹) in der kleinsten Menge konz. Oxalsäurelsg. ab und trocknet bei 90°. — Wasserklare zähe M. Sehr hygroskopisch. — Gef. 48.20 % ZrO_2, 12.98 C, 1.59 H (ber. 49.14, 12.94, 1.35). WEIBULL (I, 70).

ε) $ZrO(HC_2O_4)_2,6H_2O$. *Saures Zirkonyloxalat.* — [Darst. nicht angegeben.] — Verliert H_2O bei 110°, die Hauptmenge bei 140° bis 160°; von 250° an zers. O. RUFF u. J. MOCZALA (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 209).

c) *Sauer.* — Die Verb. auf S. 40, deren Formel auch $Zr(OH)(HC_2O_4)_3,7H_2O$ geschrieben werden kann, bezeichne mit c²) und lies vorher: — c¹) *Zirkoniumoxalsäuren.* — Über $ZrO(C_2O_4H)_2$ und $Zr(C_2O_4H)_4$ s. S. 47 u. 754/5.

d) *Ammoniumzirkoniumoxalat.* $(NH_4)_4Zr(C_2O_4)_4,xH_2O$. — Zu S. 40, Z. 1 im Abschnitt d). — Ist zu formulieren $(NH_4)_4[Zr(C_2O_4)_4],xH_2O$. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 29).

Zu S. 40, Z. 2 v. u. im 5. Absatz v. u. — 3. Aus der h. Lsg. von ZrO_2,aq. in 4 Mol. Oxalsäure, die zur Hälfte mit NH_3 neutral. ist. MANDL (273). — 4. Verdunsten einer mit $(NH_4)_2C_2O_4$ versetzten $Zr(SO_4)_2$-Lsg. WEIBULL (I, 71).

Zu S. 40, Ende des 5. Absatzes v. u. — HCl scheidet aus der Lsg. kein Zirkoniumoxalat ab (Unterschied von Th). C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 980; *Chem. N.* **97**, (1908) 205).

E. *Zirkonium- oder Zirkonyltartrate.* E¹. *Verschiedenes.* — So lies auf S. 40 im vorletzten Absatz und füge an ihn an: — Aus $ZrOCl_2$-Lsg. fällt Weinsäure wohl zunächst das normale Zirkonyltartrat $ZrO.H_4C_4O_6,{}^1/_2H_2O$ (amorph), das aber beim Waschen mit k. W. in mehr oder weniger basische Salze übergeht. WEIBULL (I, 71).

E². *Einzelne Verbindungen.* — [Die Zuss. sind wohl mehr oder minder zufällig. P.] — So lies auf S. 40, Z. 2 v. u. und ordne folgendermaßen:

a) $Zr : H_4C_4O_6 = 3 : 1$ (etwa). $Zr(OH)_8,H_2C_4O_6,6H_2O$. — Es folgt S. 40, Z. 2 bis 1 v. u. und S. 41, 1. Absatz.

b) $Zr : H_4C_4O_6 = 2 : 1$ (etwa). — 1. Der nach E¹. erhaltene Nd. hat nach Waschen mit k. W., solange das Filtrat beim Abdunsten deutliche Rk. auf Weinsäure gibt, und nach Trocknen über H_2SO_4 die Zus. $ZrO(OH)_2,ZrO.H_4C_4O_6,5H_2O$ (gef. 50.33 % ZrO_2, 9.13 C, 3.77 H; ber. 50.31, 9.93, 3.32). Doch wurden bei ähnlichem [wohl etwas kürzerm] Waschen nach Trocknen bei 100° auch 49.36 ZrO_2, 12.36 C, 2.24 H gef. WEIBULL (I, 72). — 2. Mischt man große Mengen von 5 Vol. 0.01 mol. $ZrCl_4$- und 1 Vol. 0.1 n. $Na_2C_4H_4O_6$-Lsg., dekantiert und preßt gut zwischen Fließpapier, so ist der Nd., den Waschen mit W. vollständig zu einer durchsichtigen kolloiden Fl. löst, unter Vernachlässigung des H_2O-Gehalts, $Zr(OH)_{3.1}(C_4H_4O_6)_{0.45}$ (gef. 39.7 % ZrO_2, 7.1 C). H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 285). [S. a. S. 704.]

c) $Zr : H_4C_4O_6 = 3 : 2$ (etwa). — Der Nd. nach E¹. geht durch Waschen mit k. W. bis zum Verschwinden der Rk. auf Cl, nicht aber auf Weinsäure in ein Salz über, das bei 100° zu einer zähen M. austrocknet, die schließlich glasartige Stücke bildet, unl. in Weinsäure und Alkalien, mit 53.10 (53.80) % ZrO_2, 14.83 (14.50) C, 2.15 (2.26) H (ber. 54.12, 14.25, 1.93), also $ZrO(OH)_2 2ZrO.H_4C_4O_6,1{}^1/_2H_2O$. WEIBULL (I, 71).

d) $Zr : H_4C_4O_6 = 1 : 1$. Bzw. *Zirkonylweinsäure.* — Es folgt der 2. Absatz von S. 41. — S. a. unter E¹. — Schon von HORNBERGER als Zirkonylweinsäure formuliert.

e) $Zr : H_4C_4O_6 = 1 : 3$ (etwa). — 1. Die Ndd., die in 100 ccm 0.01 mol. $ZrCl_4$ durch 20 und 30 ccm 0.1 n. $Na_2C_4H_4O_6$ entstehen, lösen sich in 25 und 14 ccm 0.1 n. NaOH. In Lsg. ist, wenn keine Hydrolyse eintritt, $Zr(OH)_{3.3}(C_4H_4O_6)_{0.35}$ (gef. bei 18° die 33.1 ccm 0.1 n. NaOH äq. Menge freier Säure oder 3.31 Äeq. $H_2C_4H_4O_6$ auf 1 At. Zr). — 2. Der gallertartige Nd., den 0.1 n. NaOH in einer Mischung von 100 ccm 0.01 mol. $ZrCl_4$ und 40 ccm 0.1 n. Weinsäure bildet, löst sich in 45 ccm NaOH. In Lsg. ist der Komplex $Zr(OH)_{3.32}(C_4H_4O_6)_{0.34}$, denn die Lg. wird bei 73.2 ccm 0.1 n. NaOH gegen Phenolphthaleïn alkal. BRITTON (286, 287).

Auf S. 41 ist vor Abschnitt F. einzufügen:

E³. *Salze anderer organischer Sauerstoffsäuren.* — *Zirkonylformiat* erhält man beim Lösen von ZrO_2, aq. in Ameisensäure von 70° bis 80°, WEIBULL (I, 68); aus Zr-Salzen durch Natriumformiat. L. HABER (*Monatsh.* **18**, (1897) 687). — Lösen von $Zr(CO_3)_2$ in den Säuren ergibt mit *Propionsäure* $ZrO(C_3H_5O_2)_2$ und $ZrO(C_3H_5O_2)_6$ (l. in Aceton), mit *Isobuttersäure* $ZrO(C_4H_7O_2)_2$ (ll. in Aceton und Benzol), mit *Crotonsäure* $ZrO(C_4H_5O_2)_6$ (l. in Benzol), mit *Bernsteinsäure* $Zr_2O(C_4H_4O_4)_3$. — *Zirkoniumbenzoat* $Zr_4O_5(C_7H_5O_2)_6$ (bei 150° getrocknet) fällt durch Natriumbenzoat aus $Zr(C_2H_3O_2)_4$ in verd. Essigsäure. Mol.-Gew. 1170 bis 1240. Ll. in Aceton und Benzol. S. TANATAR u. E. KUROWSKI (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 936, 1630; *C.-B.* **1908**, I, 103, 1523). Das Zirkonylbenzoat $Z_4O_3(OCOC_6H_5)_6$ ist aufzufassen als $(ZrO)_4O(OCO.C_6H_5)_6$. N. V. SIDGWICK (*Nat.* **111**, (1923) 809). Benzoesäure in konz. Lsg. gibt in sauren oder neutralen, k. oder h. $ZrOCl_2$-Lsgg. feine körnige oder dichtere gallertartige wasserhaltige Ndd., l. in NH_3, je nach den Vers.-Bedingungen mit wechselndem Ver-

hältnis $ZrO(OH)_2 : ZrO(C_7H_5O_2)_2$ (1 : 2, 1 : 3, 1 : 6). VENABLE u. BLAYLOCK. — Das *Salicylat* $2ZrO(OH)_2,3ZrO(C_7H_6O_3)_2$, mit 7, 14 oder 26 H_2O fällt aus $ZrOCl_2$-Lsg. durch konz. Salicylsäurelsg. F. P. VENABLE u. F. R. BLAYLOCK (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1747). — Das stark hygroskopische *Ammoniumzirkoniumcitrat* $(NH_4)_3Zr_2(C_6H_5O_7)$ fällt aus $ZrOCl_2$-Lsg. durch Ammoniumcitrat. S. H. HARRIS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 871).

F. *Zirkonium, Kohlenstoff und Stickstoff.* a) *Zirkoniumcyanid.* — So lies auf S. 41 im Abschnitt F. und laß diesen folgen sowie:

b) *Ammoniumzirkoniumcarbonat* und *-oxalat* s. auf S. 39, 746; 40, 748.

c) *Zirkoniumpikrat.* $Zr[C_6H_2(NO_2)_3O]_4$. — Aus der Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in Pikrinsäure. — Gelbe seidige Nadeln. Beim Erhitzen zunächst unverändert; explodiert bei 317° bis 322°. — Gef. 16.67 % N (ber. 16.80). O. SILBERRAD u. H. A. PHILLIPS (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 484). [S. a. S. 704.]

Auf S. 41 ist hinter Abschnitt G. einzufügen:

G[a]. *Zirkoniumtriacetylacetonchlorid.* $Zr(C_5H_7O_2)_3Cl$. — 1. Man erhitzt die Lsgg. von 1 Mol. $ZrCl_4$ und 4 Mol. Acetylaceton in 30 ccm gereinigtem $CHCl_3$, bis die HCl-Entw. aufhört, filtriert, konz. in der Leere, läßt krist. und krist. aus Acetylaceton um. — 2. Man setzt 2 Mol. $ZrCl_4$ mit 3 Mol. des Cu-Salzes in Benzol um und befreit mit h. Benzol vom $CuCl_2$. MORGAN u. BOWEN. — Farblose durchsichtige Prismen. — Zers. sich an feuchter Luft unter Abspaltung von HCl und Acetylaceton. — L. in W. unter Zers.; in A., $CHCl_3$, Aceton, Eisessig und h. C_6H_6. Unl. in Ae. und Petroläther. MORGAN u. BOWEN (1259). — Gef. nach (1) 21.30 (21.36) % Zr, 41.93 C, 5.12 H, 8.31 (8.36) Cl (ber. 21.40, 42.55, 4.96, 8.38). MORGAN u. BOWEN (1258).

J. *Verbindungen von Zirkoniumsalzen mit organischen Stoffen.* — An den Anfang dieses Abschnitts auf S. 41 stelle die $Zr(NO_3)_4$- und $ZrFl_4$-Verbb. als J[1]. und J[2]., sodaß J[1]. auf S. 41 J[3]. wird, usf.

J[1]. *Von Zirkoniumnitrat. Mit Antipyrin.* — $Zr(NO_3)_4,6C_{11}H_{12}N_2O$. — Man löst 3 g $Zr(NO_3)_4$ in 16 ccm 2 n. HNO_3, dampft mit 10 gr Antipyrin ein, krist. den Sirup im Exsikkator, rührt mit A. durch, saugt ab und krist. aus A. um. — Farblose Tafeln. Erweicht bei 198° bis 199°. Schmp. 217° bis 218°. Beim weiteren Erhitzen Verpuffung. L. in W. — Gef. 6.12 (6.41) % Zr, 16.93 (16.8) NO_3 (ber. 6.175 16.915). A. KOLB (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 145).

J[2]. *Von Zirkoniumfluorid. Mit organischen Basen.* a) *Allgemeines.* — Aus dem Gemisch der Lsg. von ZrO_2 in HFl und der Lsg. der äq. Menge Base in A. durch Krist. oder Zufügen von Aceton. — Weiße durchsichtige Kristalle. Ll. in h. und k. W. (Strychninverb. wl. in k. W.) und in Alkohol. M. M. WINDSOR (*J. Am. Chem. Soc.* 48, (1926) 310).

b) *Einzelne Verbindungen.* b[1]) *Mit Anilin.* $2(C_6H_5.NH_2,HFl),ZrFl_4,H_2O$. — Durch Krist. und Umkrist. — Würfel. Das erhitzte (und dadurch wohl oxd.) wird beim Befeuchten mit etwas W. rot. — Gef. 6.91 % N, 22.34 Zr, 26.88 Fl (ber. 6.84, 22.25, 27.87). WINDSOR (311).

b[2]) *Mit oxydiertem Anilin.* — Bildet sich neben der vorigen Verb. — Rote durchsichtige Rhomboeder. Viel weniger l. als die weiße Verb. — Gef. 32.68 % Zr, 29.87 Fl. WINDSOR (311).

b[3]) *Mit Codein.* $2C_{18}H_{21}NO_3.HFl,ZrFl_4,{}^3/_4H_2O$. — Man fügt die alkoh. Lsg. von 2 Mol. Codein zu der von 1 At. Zr in HFl in der Kälte, krist. den schweren weißen Nd. zweimal aus W. um und trocknet im dunklen Exsikkator. — Weiße hexagonale Nadeln. Krist. aus den w. Lsgg. in W., CS_2 und Toluol wieder aus; nicht aus den w. Lsgg. in Anilin, Nitrobenzol, A. (wl.), Essigsäure (wl., vollständig l. beim Verd.). L. in k. Pyridin. Unl.

in Methyl- und Amylalkohol, Ae., Essigester, CCl_4, Benzol, Petroläther, Xylol. — Gef. 12.01 (11.99, 11.74, 12.00) % Zr, 13.68 (13.13, 11.76) Fl, 3.56 N, 1.79 H_2O (ber. 11.07, 13.93, 3.63, 1.65); im nicht umkrist. 11.93 (11.57, 11.77) Zr, 12.93 (13.12) Fl, 3.41, (3.37) N (ber. 11.27, 14.17, 3.48). J. L. K. SNYDER (*Double Fluorides of Ti and Zr, Thesis, Univ. Penn. Easton* **1909**, 17).

b[4]) *Mit Cinchonin.* $C_{19}H_{22}N_2O.2HFl,ZrFl_4,2H_2O$ (?). — Durch Aceton. — Mkr. Würfel. — Gef. 4.28 % N, 17.76 Zr, 20.15 Fl (ber. 5.22, 16.93, 21.23). WINDSOR (311). — Konnte nicht erhalten werden. SNYDER (20).

b[5]) *Mit Chinin.* $2ZrFl_4,C_{20}H_{24}N_2O_2$ (?). — Durch Aceton. — Mkr. Würfel. — Gef. 27.58 % Zr, 23.26 Fl, 50.2 Chinin (ber. 27.66, 23.10, 49.24). WINDSOR (311). — Konnte nicht erhalten werden. SNYDER (20).

b[6]) *Mit Chinidin.* $C_{20}H_{24}N_2O_2.HFl,2ZrFl_4,4H_2O$. — Durch Aceton. — Mkr. Würfel. Lsgg. bläulich, undurchsichtig. — Gef. 24.58 % Zr, 22.35 Fl, 9.63 H_2O (ber. 24.26, 22.80, 9.59). WINDSOR (311).

b[7]) *Mit Strychnin.* α) $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_3(HZrFl_5)_2,2H_2O$. — Durch Krist. — Lange flache Platten. — Gef. 12.83 % Zr, 13.56 Fl, 2.47 H_2O (ber. 12.91, 13.48, 2.55). WINDSOR (311).

β) $H_2ZrFl_6,2C_{21}H_{22}N_2O_2.HFl,ZrFl_4,{}^1/_2H_2O$. — Man schwemmt 2 Mol. Strychnin in A. auf, löst durch tropfenweisen Zusatz von HFl, mischt mit der Lsg. von 1 Mol. Zr in HFl, krist. zweimal aus W. um, wobei die rötlichbraune Mutterlauge jedesmal abzentrifugiert wird, und trocknet 48 Stdn. im Exsikkator. — Weiße hexagonale perlmutterglänzende Nadeln. Bei höherer Temp. l. in $CHCl_3$, CCl_4, Methylalkohol, Essigsäure, Toluol, Nitrobenzol, Benzaldehyd, aber nicht daraus kristallisierbar; wl. in CS_2, Benzol; unl. in Petroläther, Ae., Amylalkohol, Essigester. — Gef. 10.55 (10.61, 10.60) % Zr, 12.78 (11.96) Fl, 6.29 N, 0.98 (0.95) H_2O (ber. 10.26, 12.90, 6.34, 1.62); im nicht umkrist. 10.45 % Zr, 11.98 Fl, 0.97 H_2O (ber. 10.26, 12.90, 1.02). SNYDER (19).

b[8]) *Mit Brucin.* $2C_{23}H_{26}N_2O_4.HFl,ZrFl_4,7H_2O$. — Durch Krist. — Schlanke Nadeln. — Gef. 72.6 % Brucin, 8.35 Zr, 9.48 Fl, 11.43 H_2O (ber. 68.49, 8.61, 10.78, 11.92). WINDSOR (311).

J[3]. *Von Zirkoniumtetrachlorid.* b) *Mit Pyridin.* — Gleich hier hinter lies auf S. 42, Z. 1 v. o.:

b[1]) *Allgemeines.* — Aus den Wärmen der Bindung von C_5H_5N an $ZrCl_4$ folgt, daß zwischen b[2], α[1]) und α[2]) keine weitere Verb. besteht. CHAUVENET (V, 129; IX, 62).

b[2]) *Einzelne Verbindungen.* $ZrCl_4,xC_5H_5N$. α) *Mit der Base.* — Nun folgt α) von S. 42 als α[1]) mit folgenden Ergänzungen; darauf α[2]).

α[1]) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — Zu S. 42, Z. 1 bis 3 v. o. — Bildungswärme aus $ZrCl_4$ + 54 WE. CHAUVENET (130). — 2. Aus α[2]) [s. dieses]. — Zers. sich über 70° bis 80° unter Abgabe von $C_5H_5N.HCl$. — Lösungswärme in n.HCl 18.7 WE. CHAUVENET (V, 129; IX, 63, 62).

α[2]) *Mit 4 Mol. Pyridin.* — Man verdunstet die bei 19° gesättigte Lsg. von $ZrCl_4$ in Pyridin langsam unter Ausschluß von Feuchtigkeit und saugt die reichliche Kristallausscheidung in trockner Atm. ab. Waschen mit wasserfreiem Petroläther entfernt leicht das überschüssige Py., zuweilen aber auch einen Teil des gebundenen. Am häufigsten liegt die Zus. des Körpers zwischen der mit 3.5 und 4 Mol. Py. Bildungswärme aus $ZrCl_4$ +70 WE., aus α[1]) +16. — Prismatische Kristalle

mit kräftiger Wrkg. auf das polarisierte Licht und Längsauslöschung. — Zeigt schon bei gewöhnlicher Temp. ziemlich bedeutenden Dampfdruck. Die Dissoziation wird schneller bei 50° oder in trockner Leere bei 15° und geht bis zur Zus. der Verb. α^1). — W. scheidet $Zr(OH)_4$ ab. Lösungswärme in n.HCl 19 WE. CHAUVENET (V, 129; IX, 61).

c) *Mit Anilin und Homologen.* α) $ZrCl_4,4C_6H_5.NH_2$. — Zu S. 42, Ende von Abschnitt C, α). — Ll. in Chloroform (entgegen $C_6H_5.NH_2.HCl$). MATTHEWS (831).

Zirkonium und Kalium.

I. Kaliumzirkonate. A. *Gewöhnliche.* — Zu S. 44, Z. 13 v. o. — Wohl aber bildet sich durch Schm. von gepulvertem Zirkon mit $KHFl_2$ ein Kaliumzirkonat in mkr. rhombischen Kristallen. HAUSHOFER (*Mkr. Rkk., Braunschweig* **1885**, 156).

Zu S. 44, Ende des 1. Absatzes. — Durch W. zersetzbares entsteht wahrscheinlich beim Schm. von ZrO_2, $ZrCl_4$ oder amorphem Zirkoniumphosphat mit K_3PO_4. L. TROOST u. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1427).

II. Kaliumzirkoniumsulfate. A. *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Zu S. 44, Z. 1 im 4. Absatz. — Die widerspruchsvollen Ergebnisse älterer Unterss. [S. 44 u. 45] erklären sich dadurch, daß $K_4[Zr(SO_4)_4]$ in Lsg. durch Hydrolyse Prodd. von sehr komplizierter und nach Verd. und Temp. wechselnder Zus. liefert. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 13). [S. a. unter B.]

Zu S. 45, Z. 14 v. o. — Ll. in Alkalicarbonaten, -oxalaten, -tartraten zu Komplexen. M. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377).

B. *Basisch* und *Kaliumzirkonylsulfate.* a) *Allgemeines.* — So lies auf S. 45, Z. 1 im 3. Absatz und fahre gleich fort: — Durch Hydrolyse von $K_4[Zr(SO_4)_4]$ entstehen gut kristallisierende einheitliche Prodd. [s. a. unter f)] von kolloiden Eigenschaften, vielleicht feste Lsgg. von Zirkoniumhydroxylsulfaten in $K_4Zr(SO_4)_4$. Aus ihren h. klaren wss. Lsgg. werden durch Elektrolyse (auch verd. Säuren) Gele ausgesalzen, wahrscheinlich kolloides $Zr(OH)_4$, die sich langsam erst in einem Überschuß starker Säuren lösen. ROSENHEIM u. PINSKER (13). — Als einziges komplexes Salz konnte b) rein dargestellt werden. HAUSER u. HERZFELD.

b) $K_2[Zr_4(OH)_8(SO_4)_5],8H_2O$. — Man gibt zu der Lsg. von 5 g $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ in 15 g W. 1 ccm konz. H_2SO_4, tropft zu dem Filtrat unter ständigem Rühren k.-gesättigte K_2SO_4-Lsg., bis die Fl. dauernd schwach getrübt bleibt, filtriert sofort, wenn sich ein kristallinischer Nd. abzusetzen beginnt, läßt 10 Stdn. stehen und trocknet mäßig über H_2SO_4. O. HAUSER u. H. HERZFELD (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 8).

		HAUSER u. HERZFELD.	
K_2O	7.84	8.15	
ZrO_2	40.93	40.61	
SO_3	33.27	33.78	34.00
H_2O	17.86		
$K_2O,4ZrO_2,5SO_3,12H_2O$	99.90 [!]		

c) $K_2SO_4,3ZrO.SO_4,8H_2O$. — 1. Aus $ZrO.SO_4$-Lsg. durch K_2SO_4 abgeschieden. — 2. Im Filtrat der 0.4 n. Lsgg. von K_2SO_4 und $ZrO.SO_4,SO_3$, aus denen sich $ZrO.SO_4,SO_3$ abgeschieden hat. E. CHAUVENET u. H. GUEYLARD (*Compt. rend.* **167**, (1918) 24); CHAUVENET (IX, 75).

d) $K_2Zr_2O_3(SO_4)_2,8H_2O$. — Nun folgt der 3. Absatz von S. 45.

e) $K_4[Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_5],12H_2O$. — Man versetzt konz. $Zr(SO_4)_2$-Lsg. mit K_2SO_4-Lsg., löst den amorphen, scheinbar kolloiden Nd. durch schwaches Erwärmen, läßt erkalten und trocknet an der Luft. — Mikrokristsch. Nadeln oder kugelige Häufungen. ROSENHEIM u. PINSKER (12).

		ROSENHEIM u. PINSKER.	
K_2O	9.39	8.88	9.63
ZrO_2	37.13	36.87	37.05
SO_3	30.31	30.13	30.07
H_2O	23.18		
$4K_2O,4ZrO_2,5SO_3,17H_2O$	100.00		

f) $K_6[Zr_3(OH)_8(SO_4)_5],4H_2O$(?). — Die Darst. scheint nicht reproduzierbar zu sein. — Man schüttelt 20 g $K_4Zr(SO_4)_4,4H_2O$ mit 50 ccm W. im Thermostaten 24 Stdn. lang bei 30°, behandelt den Bodenkörper ebenso und trocknet an der Luft. — Zu Drusen vereinigte mkr. Prismen. — Gef. 22.00% K_2O, 29.10 ZrO_2, 31.96 SO_3 (ber. 22.40, 29.31, 31.77). ROSENHEIM u. PINSKER (12).

Auch der nach den ersten 24 Stunden entstandene mikrokristallinische Nd. (gef. 21.70% K_2O, 23.21 ZrO_2, 39.60 SO_3) und die feinen kugeligen Häufungen, die sich aus der Lsg. des Rückstands bei f) in sd. W. ausscheiden (gef. 11.28% K_2O, 33.62 ZrO_2, 19.73 SO_3) und eine stark opaleszierende kolloide Lsg. liefern, sind einheitlich, ergeben aber keine annehmbare rationale Formel. ROSENHEIM u. PINSKER (12).

C. *Normal.* $2K_2SO_4,Zr(SO_4)_2,xH_2O$. *Bzw.* $K_4[Zr(SO_4)_4],xH_2O$. — So lies auf S. 45, Z. 1 im letzten Abschnitt und füge gleich an: — Wiederholte Darstt. ergaben lufttrocken 2 bis 7 Mol. H_2O, ohne daß die Präparate sonst verschieden waren, sodaß die Verb. offenbar außerordentlich stark die Luftfeuchtigkeit adsorbiert. ROSENHEIM u. PINSKER (12).

α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Nun folgt der letzte Abschnitt von S. 45. — An diesen ist anzufügen:

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man läßt die Lsgg. von 10 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 ccm W. und von 19 g (4 Mol.) $KHSO_4$ in 30 ccm W. über H_2SO_4 stehen und trocknet den sich schnell bildenden Kristallbrei an der Luft. — Weiße seidenglänzende Nadeln. Die Lsg. [s. a. S. 718] gibt mit Elektrolyten ein wl. Gel. [S. die Na-Verb.] ROSENHEIM u. PINSKER (11, 14).

		ROSENHEIM u. PINSKER.	
K_2O	26.74	26.96	26.64
ZrO_2	17.50	17.52	17.80
SO_3	45.51	45.43	45.60
H_2O	10.25		
$2K_2O,ZrO_2,4SO_3,4H_2O$	100.00		

III. Zirkonium, Kalium und Halogene. A. *Kaliumzirkoniumfluoride.* — b) $KZrFl_5,H_2O$. — Zu S. 46, Ende des 2. Absatzes. — W. zers. beim Lösen. MARIGNAC (*a. a. O.*; *Oeuvres II*, *17*).

c) K_2ZrFl_6. — Zu S. 46, Z. 1 im 4. Absatz. — 1. Aus natürlichem ZrO_2 und schm. $KHFl_2$ [S. a. S. 687]. Man erhitzt in einer ziemlich geräumigen dickwandigen Pt-Schale ein Gemisch von 1 T. brasilianische Zirkonerde und 3 T. $KHFl_2$ am Gebläse 10 bis 15 Min. auf Rotglut, bis alles in Fluß gekommen ist, gießt in eine etwas größere Pt-Schale aus, pulvert, kocht in einer Hartbleischale mit W. und einigen Tropfen 40%ig. HFl, filtriert, wäscht den Rückstand mit sd. W., kühlt das Filtrat stark durch Eis und NaCl und trocknet. Das Filtrat liefert beim Einengen und Abkühlen noch kleine Mengen der Verb. Weitere Anschüsse sind verunreinigt. E. NEUMANN (*Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1909**, 8); L. WEISS u. E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 253). [S. a. LEHMANN (*Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1908**, 19)]. — 2. Man löst (Pt-Schale) ZrO_2 in HFl, filtriert, neutral. die h. wss. Lsg. nahezu mit KOH oder K_2CO_3, läßt abkühlen,

filtriert die kristsch. M. ab und krist. aus der vierfachen Menge h. W., dem etwas HFl zugesetzt ist, zweimal um. KOH oder K_2CO_3 muß vollkommen frei von Na sein, damit nicht das weniger l. und nur langsam abzufiltrierende Na_2ZrFl_6 sich mit abscheidet. MARDEN u. RICH (I, 63). — 3. Eingießen von KFl-Lsg. in übsch. konz. $ZrFl_4$-Lsg. B. FRANZ (*Ber.* 3, (1870) 59). — 4. Man säuert die aus Zirkonfavas erhaltene von Fe und Ti befreite schwefelsaure Lsg. [S. 686] mit HCl an, versetzt mit übsch. KFl, engt ein und krist. aus h. W. um. WEDEKIND (295). — 5. Aus Zirkon durch Schm. mit $KHFl_2$ [S. 678].

Zu S. 46, Z. 4 v. u. im 4. Absatz. — Statt „301" lies „268"; auch *Oeuvres* II, 13. — Nach (1) mkr. Kristalle, aus verd. Lsg. 5 bis 10 mm lange Prismen, NEUMANN, WEISS u. NEUMANN; nach (3) aus viel h. W. Nadeln, die oft raupenförmig gruppiert sind, FRANZ; nach (4) kristsch. WEDEKIND. Aus ZrO_2 dargestellt, farblose glänzende doppelbrechende zugespitzte Prismen. K. A. HOFMANN (*Ber.* 43, (1910) 2632). Durch (vielfache) B. von Zwillingen kann hexagonale oder reguläre Symmetrie vorgetäuscht werden. A. FOCK bei WEDEKIND (295). — Brechungsindex $C_{D(max.)} = 1.466$, $N_{D(min.)} = 1.455$. G. v. HEVESY (*Chem. Rev.* 2, (1925) 1); G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* 59, (1926) 1891).

Zu Seite 46, Ende des 4. Absatzes. — 100 g W. lösen bei 2° 0.78 g, Zimmertemp. etwa 1.5, 100° 25 g. MARDEN u. RICH (I, 63). Löslichkeit 2.6 % bei 20° (weniger als die Hf-Verb.), G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* 42, (1923) 929); in 1/8 n. HFl bei 20° 0.0655 Mol./l, in 5.89 n. HFl 0.1297. G. v. HEVESY, J. A. CHRISTIANSEN u. V. BERGLUND (*Z. anorg. Chem.* 144, (1925) 74); G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* 38, (1925) 229). — Unl. in fl. NH_3. G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 21, (1873) 140). — Gef. nach (1) 32.47 (32.12, 32.28) % Zr (ber. 32.15) NEUMANN (9); nach (2) 32.10 Zr (ber. 32), MARDEN u. RICH; nach (4) 28.32 K, 32.66 Zr (ber. 27.6, 31.98), WEDEKIND; in dem mit ZrO_2 aus Euxenit dargestellten 61.33 K_2SO_4, 43.3 ZrO_2 (ber. 61.58, 43.35). HOFMANN.

d) K_3ZrFl_7. — Zu S. 46, Z. 1 von Abschnitt III, A. d). — In übsch. konz. KFl-Lsg. wird die klare Lsg. von ZrO_2,aq. in möglichst wenig HFl getröpfelt. FRANZ. — Aus der mit übsch. KFl versetzten Lsg. von c). H. BAKER (*J. Chem. Soc.* 35, (1879) 762).

Zu S. 46, Z. 2 des Abschnitts III, A, d). — Aus der Lsg. in viel h. W. mkr. Kristalle. FRANZ. Brechungsindex $N_D = 1.408$. v. HEVESY; v. HEVESY u. LÖGSTRUP. Isomorph mit $(NH_4)_3NbOFl_6$. BAKER (769). Spratzt bei Dunkelrotglut, ohne das Gew. zu ändern. MARIGNAC (I, 171; II, 16). — Gef. 34.48 % K, 25.54 Zr (ber. 34.56, 26.37). BAKER (762).

B. *Kaliumzirkoniumchlorid.* — Den 3. Absatz v. u. auf S. 46 lies folgendermaßen: — K_2ZrCl_6. — Man sublimiert $ZrCl_4$ über schm. KCl und hält die Schmelze unter Einleiten von CO_2 längere Zeit auf schwacher Rotglut, bis das übsch. $ZrCl_4$ absublimiert ist. WEIBULL (I, 34). — Gef. in der übsch. KCl enthaltenden Verb. 43.67 % KCl, 22.19 Zr (ber. 39.19, 23.53; $K_5Zr_2Cl_{13}$ würde 44.62, 21.43 erfordern). WEIBULL (I, 35).

IV. Kaliumzirkoniumphosphate. A. $K_2O,4ZrO_2,3P_2O_5$. — Zu S. 46 im vorletzten Absatz. — Auf Z. 3 lies „langsamem" statt „dem", auf Z. 5 D.[12]; am Ende noch *Ann. Chim. Phys.* [6] 17, (1889) 232.

B. K_2O,ZrO_2,P_2O_5. — Zu S. 46, letzte Zeile. — „K_2HPO_4" ist durch „K_3PO_4" zu ersetzen.

V. Zirkonium, Kalium und Kohlenstoff. B. *Kaliumzirkoniumoxalate.* B[1]. *Verschiedenes.* — So lies auf S. 47, Z. 1 im 5. Absatz und fahre gleich fort: — In der h. Lsg. von ZrO_2,aq. (aus $Zr(NO_3)_4$ durch NH_3) in 2 Mol. KHC_2O_4 ist $ZrO(C_2O_4K)_2$, das K-Salz der Zirkoniumdioxalsäure, anzunehmen. Beim Abkühlen krist.

$Zr(C_2O_4K)_4$, das K-Salz der Zirkoniumtetroxalsäure, mit 4 Mol. H_2O neben wenig mit 5 Mol. H_2O (wahrscheinlich). Beide Hydrate werden auch aus der h. Lsg. von ZrO_2,aq. in 4 Mol. KHC_2O_4 erhalten. A. MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 273, 269).

B². *Einzelne Verbb.* a) *Normal.* $2K_2C_2O_4,Zr(C_2O_4)_2,xH_2O$. *Oder* $Zr(C_2O_4K)_4,xH_2O$. — Zu S. 47, Z. 1 bis 4 im 5. Absatz. — Die Angabe ist zu streichen und zu lesen:

a¹) *Wasserfrei.* — Aus a², β) bei 150°. — Gef. 31.25% K_2O, 20.80 ZrO_2. MANDL (270).

a²) *Wasserhaltig.* α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Dieser Abschnitt auf S. 47 ist durch folgendes zu ergänzen: — Weniger stabil als β). — Die Lsg. von ZrO_2,aq. in der h. von 2 Mol. KHC_2O_4 scheidet bei genügender Konz. beim Abkühlen einen Nd. aus, in dem sich nach längerer Zeit neben wasserhellen Prismen (sehr wahrscheinlich β)) überwiegend matte Kristalle bilden, die schnell von dem Schlamm frei gewaschen und an der Luft getrocknet werden. MANDL (271).

β) *Mit* 5 *Mol. H_2O.* — Den 7. Absatz auf S. 47 ergänze so: — 1. Man löst ZrO_2,aq. in der w. Lsg. von 4 Mol. KHC_2O_4, konz., läßt abkühlen, preßt zwischen Papier und trocknet an der Luft. MANDL (269). — 2. Man konz. die Mutterlauge von α), filtriert von den nach längerer Zeit abgeschiedenen porzellanartigen Nadeln, engt das Filtrat ein und läßt krist. MANDL (272). — Verliert über H_2SO_4 (5 Tage) 1 Mol. H_2O (gef. 2.9%, ber. 2.6), bei 110° (3 Stdn.) 4 Mol. (gef. 10.88, 10.58%; ber. 10.44), bei 135° bis 150° 5 Mol. (gef. 13.06, 13.07, 13.07%; ber. 13.05.) — Ll. in k. W., noch leichter l. in h. Unverändert daraus umzukrist. Reagiert gegen Phenolphthaleïn sauer, gegen Methylorange neutral. MANDL (269). — Die Analyse auf S. 47 bezieht sich auf die nach (1) dargestellte Verb. — Gef. nach (2) 41.80% C_2O_4. MANDL (272).

C. *Kaliumzirkoniumtartrate.* K-Salze der *Zirkonium-* und *Zirkonylweinsäure.* — So lies auf S. 47 im 4. Absatz v. u. und dann in folgender Anordnung:

a) $2ZrO(OH)_2,K_2(ZrO)(H_4C_4O_6)_2$. (Wahrscheinlich). *Basisches Kaliumzirkonyltartrat.* — Man behandelt $ZrO(OH)_2,2ZrO(H_4C_4O_6),1^1/_2H_2O$ in geringem Übsch. mit KOH, filtriert vom Ungel., dunstet bei 50° ab und trocknet bei 100°. Honiggelbes durchsichtiges Glas. L. in W. — Gef. 10.66% K_2O, 53.30 ZrO_2, oder K : Zr = 1 : 1.84. Doch ist wohl der K-Gehalt höher, der Zr-Gehalt niedriger. WEIBULL (I, 72).

b) $K_4Zr_3(H_2C_4O_6)_4,10H_2O$. — So lies auf S. 47 im 3. Absatz v. u. und ergänze: — Das Zr ist nur durch (OH)-Gruppen gebunden. — 1. Man erwärmt 1 Mol. $Zr(CO_3)_2$ mit der Lsg. von 1 Mol. $KH_5C_4O_6$, filtriert, engt ein und läßt über H_2SO_4 eintrocknen bis zum gleich bleibenden Gew. — 2. Mit 4 Mol. $KH_5C_4O_6$ wie unter (1), nachdem $^3/_4$ des Weinsteins auskrist. sind. — Bei 80° gehen 2 Mol. H_2O fort (gef. 3.02%, ber. 3.68), bei 110° 3 Mol. (gef. 4.52%, ber. 4.72), bei 130° 4 Mol. (gef. 6.53%, ber. 6.25), bei 150° 8 Mol. (gef. 12.07%, ber. 11.60), bei 180° 10 Mol. unter Zers. — Ll. in k. W., noch schneller l. in w., wobei zuerst ein Gummi gebildet wird. Reagiert gegen Phenolphthaleïn nicht alkal., gegen Methylorange nicht sauer. KOH fällt, NH_3 und Piperidin selbst in der Wärme nicht. HNO_3 scheidet einen Nd. mit Zr und org. Substanz aus. — Gef. nach (1) 13.55 (13.29)% K, 22.65 (22.75) Zr, 15.57 H_2O; nach (2) 13.80 K, 23.03 Zr (ber. 13.31, 22.81, 15.09). MANDL (284).

c) $K_2ZrO,2H_4C_4O_6,3H_2O$. *Oder* $ZrO(H_4C_4O_6K)_2,3H_2O$. — Nun folgen die Angaben auf S. 47 unter C, b).

An das Ende von S. 47 ist anzufügen:

D. *Komplexverbindungen mit anderen organischen Säuren.* — S. a. S. 21. — D[1]. *Allgemeines.* — Aus der Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in den Lsgg. der saueren K-Salze (Säure halb mit KOH gesättigt). Trocknen über H_2SO_4. — Ll. in W. Mit KOH läßt sich etwa die Hälfte der Säure titrieren. Meist fällt KOH, wenigstens beim Erwärmen, NH_3 und Piperidin meist nicht. Ein Tropfen HNO_3 gibt meist einen im Übsch. l. Nd. Mandl.

D[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) *Kaliumzirkoniumglykolat.* $K_4Zr(C_2H_3O_3)_8$, $3H_2O$. — Man löst die Nadeln (3.41 % Zr), die sich aus der Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in 8 Mol. sauerem Kaliumglykolat abscheiden, in W., gibt die Lsg. zur Mutterlauge, engt ein und versetzt mit schwach verd. A. — Mkr. Prismen. Gibt bei 108° 1 Mol. H_2O ab (gef. 1.93%, ber. 1.99), bei 130° 3 Mol., nachdem es im Kristall-H_2O geschm. ist. Bei 150° gebräunt. Reagiert gegen Methylorange sauer. — Gef. 17.18 % K, 9.93 Zr, 6.15 H_2O (ber. 17.37, 10.06, 5.99). Mandl (278).

b) *Kaliumzirkoniummalonat.* $K_4Zr[CH_2(CO_2)_2]_4$,$11H_2O$. *Bzw.* $Zr[CH_2(CO_2)_2K]_4$,$11H_2O$. — Aus der Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in 4 Mol. k. saurer Kaliummalonatlsg. — Gibt bei 75° 1 Mol. H_2O ab (gef. 2.28 %, ber. 2.11), bei 108° 3 Mol. (gef. 6.11 %, ber. 6.33), bei 130° 7 Mol. (gef. 14.99 %, ber. 14.75). Zerfließt an der Luft. Reagiert gegen Methylorange sauer. Hydrolysiert schon bei gelindem Erwärmen. NH_3 fällt vollständig, Anilin teilweise ZrO_2,aq. — Gef. 18.18 % K, 10.52 Zr, 24.08 H_2O (ber. 18.35, 10.60, 23.20). Mandl (274).

c) *Kaliumzirkoniummaleïnat.* $K_4Zr[(CH)_2(CO_2)_2]_4$,H_2O. *Bzw.* $Zr(C_2H_2.C_2O_4.K)_4$,H_2O. — Umkrist. der nach D.[1] zuerst abgesetzten Kristalle. — Prismen. — Gef. 21.18 % K, 12.84 Zr (ber. 21.71, 12.57). Mandl (276).

d) *Kaliumzirkoniummalat. Sauer.* $KC_4H_5O_6$,$Zr(C_4H_3O_5K)_2$,$C_4H_6O_6$,$4H_2O$. — [Sollte das die Formel sein? P.] — Man läßt aus der Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in mehr als 4 Mol. Äpfelsäure, die zur Hälfte mit KOH neutral. ist, das mit etwas Zr verunreinigte Kaliummalat bei Winterkälte krist., rührt die Mutterlauge mit 50 %ig. A. durch und läßt 24 Stdn. stehen, wiederholt dies, gießt den A. ab, stellt die ölige Mutterlauge über H_2SO_4, schichtet über die seidenglänzende M. dreimal Ae., dampft ihn jedesmal auf dem Wssb. bei niederer Temp. ab und bringt mit Ae. in den Exsikkator. — Harte M. aus mkr. Nadeln. Gibt bei 108° weniger als 1 Mol. H_2O ab (gef. 1.77 %, ber. 2.28), bei 130° in 1 Stde. weniger als 4 Mol. (gef. 5.19 %, ber. 6.88), in 2 Stdn. zers. — Gef. 14.78 % K, 11.47 Zr (ber. 14.53, 11.22). Mandl (280).

e) *Kaliumzirkoniumcitrat.* $K_3Zr(C_6H_5O_7)_2$,$9^1/_2H_2O$. — Aus der Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in $2^2/_3$ Mol. saurem Kaliumcitrat. Umkrist. aus W. — Monokline Nadeln. Gibt bei 78° etwa 1 Mol. H_2O ab (gef. 2.71 %, ber. 2.36), bei 108° 2 Mol. (gef. 4.15 %, ber. 4.07), bei 130° etwa 3 Mol. (gef. 6.78 %, ber. 7.02) unter schwacher Gelbfärbung. Bildet leicht übersättigte Lsgg. — Reagiert gegen Phenolphthaleïn sauer, gegen Methylorange neutral. — Gef. 15.54 % K, 12.27 Zr, 21.84 H_2O (ber. 15.53, 11.99, 22.61). Mandl (287).

Zirkonium und Natrium.

I. Natriumzirkonate. A. *Gewöhnliche.* — Zu S. 50, Z. 3 v. o. — Selbst bei der zehnfachen Menge Na_2CO_3 und bei heller Rotglut (Wasserstrahlgebläse) (30 Min.) bildet sich Na_2O,ZrO_2, keine stärker basische Verb. Man wäscht mit k. W., solange das Filtrat noch deutlich alkal. ist. Weibull (I, 31).

Zu S. 50, Z. 10 v. o. — Auch beim Schm. von Zirkon mit Na_2CO_3 entsteht Zirkonat. Haushofer (*Mkr. Rkk., Braunschweig* **1885**, 156).

Zu S. 50, Ende des 1. Absatzes. — Gef. 34.03 % Na_2O, 65.97 ZrO_2 (ber. 33.81, 66.19). Weibull (I, 32).

II. Natriumzirkoniumsulfate. — So lies auf S. 50, Z. 1 im vorletzten Absatz und fahre gleich fort: — A. *Allgemeines.* — Wie bei den (NH_4)-Doppelverbb. [S. 718] ergibt das *normale Zirkonylsulfat* die Doppelverb. $2Na_2SO_4,3ZrO.SO_4$, die auch mit 7 Mol. H_2O besteht; das *saure Zirkonylsulfat* im festen Zustande die Doppelverbb. $3Na_2SO_4,2(ZrO.SO_4,SO_3)$ (Hydrat mit 8 Mol. H_2O); $2Na_2SO_4,3(ZrO.SO_4,SO_3)$ (Hydrat mit $7H_2O$); in Lsg. $3Na_2SO_4,2(ZrO.SO_4,SO_3)$. E. Chauvenet u. H. Gueylard (*Compt. rend.* **167**, (1918) 24, 128, 127); Chauvenet (IX, 76, 74, 72).

B. *Einzelne Verbindungen.* a) $2Na_2SO_4,3ZrO.SO_4$. *Wasserfrei* und *mit 7 Mol. H_2O.* — S. unter A.

b) $2Na_2SO_4,3(ZrO.SO_4,SO_3)$. *Wasserfrei* und *mit 7 Mol. H_2O.* — S. unter A.

c) $3Na_2SO_4,2(ZrO.SO_4,SO_3)$. *Wasserfrei* und *mit 8 Mol. H_2O.* — S. unter A.

d) $2Na_2SO_4,Zr(SO_4)_2,xH_2O$. *Bzw.* $Na_4[Zr(SO_4)_4],xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O.* — So lies auf S. 50, Z. 1 und 2 im letzten Abschnitt, lasse diesen folgen und füge an:

β) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Man engt die Lsg. von 10 g $Zr(SO_4)_2$ und 16.8 g $NaHSO_4$ in 40 ccm W. über H_2SO_4 zu einem klaren Sirup ein, reibt mit einem Glasstab, saugt den Brei ab und preßt ihn auf Ton lufttrocken. — Nadeln. Sehr viel leichter l. in W. als die NH_4- und K-Verb. Aus der klaren Lsg. fällen nach einigem Kochen Elektrolyte ein Gel, das sich nur in starken Säuren wieder löst. Beim Eindampfen bilden sich sirupartige M.M.; basische Salze konnten nicht erhalten werden. A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **106**, (1919) 13).

		Rosenheim u. Pinsker.	
Na_2O	16.21	16.04	16.08
ZrO_2	16.08	16.34	16.22
SO_3	41.82	42.18	42.11
H_2O	25.89		
$2Na_2O,ZrO_2,4SO_3,11H_2O$	100.00		

III. Zirkonium, Natrium und Halogene. A. *Natriumzirkoniumfluoride.* a) Na_2ZrFl_6. — Zu S. 51, Z. 3 v. o. — Wie die K-Verb. aus h. $ZrFl_4$-Lsg. durch Lsgg. von NaOH, NaCl, Na_2CO_3. Reiner aus K_2ZrFl_6 und NaCl. Reinigen durch wiederholtes Auskochen mit W. und einigen Tropfen HFl. Verunreinigendes Fe und Ti werden hartnäckig festgehalten. Marden u. Rich (I, 63).

Zu S. 51, Ende des 1. Absatzes. — 100 g W. lösen bei 18° 0.387 g, bei 100° 1.67. Marden u. Rich (I, 64.)

B. *Natriumzirkoniumchlorid.* Na_2ZrCl_6. — Hier hinter lies auf S. 51: — Man sublimirt $ZrCl_4$ über erhitztes NaCl (das dabei leichter als sonst schm.) im trockenen Cl-Strom und befreit bei möglichst niedriger Temp. von übsch. $ZrCl_4$. — Gibt in der Nähe des Schmp. $ZrCl_4$ ab. Paijkull (I, 22).

Auf S. 53 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

VI. Zirkonium, Natrium und Kalium. *Kaliumnatriumzirkoniumtartrat.* $K_2Na_2Zr(H_2C_4O_6)_2,xH_2O$. — Man konz. die Lsg. von $Zr(CO_3)_2$ in der w. von 2 Mol. $KNaH_4C_4O_6$ stark, läßt abkühlen und unter A. erstarren. — Kristsch.

M. aus mkr. Prismen. Sll. in W. Reagiert gegen Phenolphthaleïn in der Kälte neutral, in der Wärme schwach alkal. Qualitatives Verhalten wie das des $K_4Zr_3(H_2C_4O_6)_4$ [S. 755]. A. MANDL (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 286).

Zirkonium und Baryum.

A. *Baryumzirkonat.* $BaZrO_3$. — Zu S. 53, Z. 3 im 3. Absatz (Darst. 2.). — Die Rk. zwischen 1 Mol. BaO, das 3 % W. enthält, und 1 Mol. ZrO_2 beginnt bei 300° unter starker Erwärmung, verläuft in schm. $Ba(OH)_2$ und setzt bei 1000° je 47 Mol.-% Ba und ZrO_2 um. H. KALSING bei G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 74, 88).

Zirkonium und Calcium.

A. *Zirkoniumcalcium* (?). — So lies auf S. 53 im 2. Absatz v. u., wodurch „A." auf S. 53 „B." und „B." auf S. 54 „C." wird, und fahre fort: — Erhitzt man bei der Red. von ZrO_2 durch Ca [s. S. 654] nicht sehr hoch, so enthält das Zr auch nach der Reinigung viel Ca (13.3, 6.7, 4.33 %), sodaß beim Glühen im Platintiegel viel zu wenig O (gef. 13.2, 22.5, 25.0 %; ber. für Zr 35.32) aufgenommen wird. A. BURGER (*Red. durch Ca, Dissert., Basel* **1907**, 30). Eine Vereinigung des Zr mit übsch. Ca erfolgt nicht. E. WEDEKIND (mit H. KUŽEL) (*Ann.* **395**, (1913) 152).

B. *Calciumzirkonate.* b) *Normal.* $CaZrO_3$. — Zu S. 53, Z. 4 v. u. — Die Erhitzungskurve mol. Mengen CaO und ZrO_2 zeigt bis 1000° keine Wrkg. an. Doch wird die Rk. bei 950° merklich und verbraucht bei 1000° je 3 Mol.-% CaO und ZrO_2. KALSING bei TAMMANN (74, 77, 88). — 3. Die Verb. bildet sich als Zwischenprod. bei Red. von ZrO_2 durch Ca-Dampf [S. 654], BURGER; beim Arbeiten mit schm. Ca nicht. WEDEKIND (mit KUŽEL) (163, Fußnote 1).

Zu S. 53, letzte Zeile. — Krist. im Perowskittypus. Gitterkonstante a = 3.99 Å. V. M. GOLDSCHMIDT (mit T. BARTH, G. LUNDE u. W. ZACHARIASEN) (*Skrifter Oslo* **1926**, Nr. 2, 77, 79).

Zirkonium und Magnesium.

A. *Zirkoniummagnesium.* — Zu S. 54, Ende des 3. Absatzes. — Scheint in geringem Maße bei der Red. von ZrO_2 mit Mg [vgl. ZrO, S. 676] zu entstehen, weil aus dem Rk.-Prod. konz. HCl ein Gas entw., das beim Verbrennen an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr einen Beschlag von ZrO_2 absetzt. R. SCHWARZ u. H. DEISLER (*Ber.* **52** (1919) 1900). Das Gas [siehe S. 676 oben] liefert beim höchsten Erhitzen im Marsh-Rohr einen Beschlag, der kein Zr enthält. R. SCHWARZ u. E. KONRAD (*Ber.* **54**, (1921) 2127). — Das aus ZrO_2 durch Mg in der Leere red. Zr legiert sich mit Mg. — Legierungen mit nicht zu hohem Zr-Gehalt sind hämmerbar wie Mg. Durch HCl wird nur Mg gel. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 225).

Zirkonium und Beryllium.

Berylliumzirkonat. BeO,ZrO_2(?). — Entsteht vielleicht bei hohem Erhitzen der Bestandteile. O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 107, Fußnote 1).

Zirkonium und Aluminium.

A *Zirkoniumaluminium.* — Gleich hier hinter schiebe auf S. 54, Z. 4 v. u. ein: — A^1. *Allgemeines.* — Bei etwa 1100° erhält man Legierungen in fast allen Verhältnissen. COOPER (224). Zr legiert sich, ähnlich wie Ti, recht gut mit Al unter bedeutender Erhöhung des Schmp., die größer ist als bei Ti-Al. Schwinden und Lunkern des geschm. Al beim Gießen werden durch Zr verkleinert. Beträgt dessen Menge über 3 %, so beginnen die Legierungen sogar zu treiben. Der strahlig-grobkristsch. Bruch des Al wird durch Zr bis zu 3 % fast feinkörnig, dann glänzend mittel- bis grobkristallinisch. Sämtliche Legierungen bis zu 6 % Zr sind schwach feinblasig. Sie lassen sich bei 500° walzen. Härte und

Zugfestigkeit steigen bis zu 1 % Zr schnell, behalten dann einige Zeit etwa denselben Wert und wachsen schließlich langsamer. Die Dehnung sinkt zunächst schnell bis 0.4 % Zr, bleibt bis 2.4 % Zr ungeändert und fällt dann langsamer. Die Werte für die ersteren Eigenschaften liegen etwas niedriger als bei Titanaluminium, die für die letztern etwas höher. So geben Proben aus Blechen, die bei rd. 500° schnell von 25 auf 13, auf 7, auf 3, auf 1.4 mm ausgewalzt sind:

bei % Zr	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.4	3.2	4.5	6.0
Härte (Brinell)	26		31		31		33		37
Zugfestigkeit in kg/qmm	9.5	10.6	10.7	10.6	10.8	11.1	11.3	11.9	12.5
Dehnung in %	41	34	34	34	34	34	33	28	25

H. SCHIRMEISTER (*Beiträge z. Kenntnis der binären Al-Legier.*, *Dissert.*, *Aachen (Düsseldorf)* **1914**; *St. u. Eisen* **35**, (1915) 999). Die Eigenschaften sind etwa dieselben wie bei Ti-Al. L. BRADFORD (*Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 984). Die Legierungen mit wenig Zr sind erheblich dehnbar, mit mehr als 35 % brüchig. Nicht pyrophor. COOPER (225).

A². *Besondere Produkte.* — Es folgen die Ausführungen auf S. 54, Z. 4 v. u. bis S. 55, 1. bis 3. Absatz mit folgenden Ergänzungen:

a) *Kristallisiertes Zirkonium.* — Zu S. 55, Z. 2 v. o. (Darst. 1.). — Man schm. im Graphittiegel 1 T. K_2ZrFl_6 im Windofen langsam, gibt allmählich 1.5 T. Al in Barren zu, erhitzt 10 bis 15 Min. bei der höchsten erreichbaren Temp., deckt mit einer Schicht KCl ab, läßt erkalten, zerschlägt den von Schlacke befreiten König, läßt mit wss. NaOH stehen, bis sich kein H mehr entw., zerdrückt die Klumpen, entfernt freies Al vollständig durch NaOH, digeriert mit verd. HCl, wäscht mit h. W., A. und Ae. und trocknet. So mit etwa 27.55 % Al. E. NEUMANN (*Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1909**, 15); L. WEISS u. E. NEUMANN (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 258).

Zu S. 55, Z. 4 v. o. — Statt „FRANK" lies „FRANZ." — Nach (1) sehr dünne Blättchen, in Farbe, Glanz und Brüchigkeit ähnlich Sb; reflektieren das Licht lebhaft. NEUMANN; WEISS u. NEUMANN.

Zu S. 55, Z. 5 v. o. — Käufliches Al-haltiges Zr hat D. 4.1, während TROOST bei seinem angeblichen Zr 4.15 fand. E. WEDEKIND u. S. J. LEWIS (*Ann.* **371**, (1909) 369, *Fußnote* 10). Nach (1) D. im Mittel 3.92. Erhitzen an der Luft oxd. nicht, liefert nacheinander die Anlauffarben Messinggelb, Tombakbraun, Grünlich (mitunter), Tiefblau. Durch Schm. im Lichtbogen-Vakuumofen (H-Strom) läßt sich Al bis etwa 8.5 % entfernen [vgl. S. 652, 657]. Sd. Alkalihydroxydlsgg. sind ohne sichtbare Einw. HFl, selbst k. verd., löst schnell; h. konz. HNO_3 und H_2SO_4 wirken langsam, auch k. Königswasser, h. ziemlich schnell. NEUMANN; WEISS u. NEUMANN.

b) Zr_3Al_4. — Zu S. 55, Z. 1 im 2. Absatz. — Ist unzweifelhaft die Zus. von a) (nach der Darst. von WEISS u. NEUMANN), wenn sämtliches übsch. Al entfernt werden könnte. MARDEN u. RICH (I, 105).

Zu. S. 55, Ende des 2. Absatzes. — Gef. in einem ziemlich reinen (0.03 % Fe und 0.05 Si enthaltenden) Prod. 70 % Zr, 29.9 Al [ber. 71.65, 28.35]. MARDEN u. RICH (I, 106).

Auf S. 55 ist hinter dem 3. Absatz einzufügen:

d) $ZrAl_3$. — Man erhitzt ein Gemenge von K_2ZrFl_6 mit Al längere Zeit auf 1200°. — Quadratische Blättchen. L. durch dauernde Einw. von HCl. — Gef. 55.3 (54.05, 48.9) % Zr, 43.2 (45.6, 38.9) Al (ber. 52.6, 47.4). O. HÖNIGSCHMID (*Compt. rend.* **143**, (1906) 224; *Monatsh.* **27**, (1906) 1076).

B. *Aluminiumzirkonat.* $Al_2O_3,3ZrO_2$(?). — So lies auf S. 55 im 4. Absatz, wodurch dieser „C." wird, und fahre fort: — Entsteht vielleicht bei hohem Erhitzen der Bestandteile. RUFF u. LAUSCHKE.

Zirkonium und Titan.

A. *Zirkoniumtitanate.* a) *Künstlich.* — So lies auf S. 55 im 5. Absatz, laß diesen folgen und lies weiter:

b) *Natürlich.* $3ZrO_2,2TiO_2,2H_2O$. *Oliveirait.* — Grünlichgelbe amorphe radialfaserige M.M. — Gef. 63.36 % ZrO_2, 29.92 TiO_2, 6.48 H_2O (gebunden), Summe 99.76. T. H. LEE (*Rev. Soc. Brasil. Sc.* **1917**, 31; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **47**, (1919) 130; *Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 639). — Wahrscheinlich Zers.-Prod. P. GROTH u. K. MIELEITNER (*Miner. Tab. München-Berlin* **1921**, 32). — Über *Polymignit* s. unter Y, Di; *Mengit*: Zr, Fe, Si; *Zirkelit*: Th, Zr.

B. *Calciumaluminiumtitanatzirkonat. Uhligit.* — $Al_2TiO_5,3.3Ca(Ti,Zr)_2O_5$ nach F. ZAMBONINI bei C. DOELTER (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**. III², 170); $Al(Ti,Al)O_5,Ca(Ti,Zr)O_5$ nach O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 340); nach GROTH u. MIELEITNER (116) Mischung $Ca(Ti,Zr)_2O_5$ und $Al_2Ti_2O_5$. — Vom Ufer des Magadsees am ostafrikanischen Graben im stark metamorphosierten Nephelingestein. HAUSER. Reguläre Oktaeder mit untergeordneten Würfelflächen; häufig Spinellzwillinge. Härte 5 bis 6. Leidlich gut spaltbar nach {100}. Bruch muschelig. Schwarz glänzend; an den Kanten gelblich- bis dunkelbraun durchscheinend; Strich grau bis braun. F. TANNHÄUSER bei HAUSER. — Gef. 19.00 % CaO, 10.50 Al_2O_3, 48.25 TiO_2, 21.95 ZrO_2; außerdem Spuren von Fe_2O_3 und Nb_2O_5. HAUSER.

Zirkonium und Silicium.

A. *Zirkoniumsilicide.* a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — So lies auf S. 55 im vorletzten Absatz und ergänze ihn durch folgendes: — Zr und Si vereinigen sich wesentlich unterhalb des Schmp. (im evakuierten Rohr). E. WEDEKIND u. JULIUS PINTSCH A.-G. (*D. R.-P.* 294267, 12. 9. 1913). — Aus ZrO_2 und Si nach S. 55 entsteht im wesentlichen ZrOSi. E. WEDEKIND (*Z. Chem. Ind. Koll.* **7**, (1910) 249 [II]). — Aus $ZrSiO_4$ und C bei Weißglut. P. JOST u. PH. PLÖCKER (*D. R.-P.* 285981, 1. 2. 1914). [Zum mindesten stark carbidhaltig. PETERS.]. Zur Darst. von Legierungen mit wenig Si red. man eine Zr-Verb. in Ggw. von Silikat mit einem kohlehaltigen Stoff und löst SiO_2 durch Alkali fort. A. L. FEILD für ELECTRO METALL. COMP. (*Am. P.* 1544824, 21. 4. 1924). Zur Darst. anderer Legierungen verschm. man im el. Ofen Zirkon, SiO_2 und Fe-haltiges Gut mit C-haltigem Red.-Mittel in solchen Mengen, daß eine Legierung mit wenigstens ebensoviel Si wie Zr entsteht und die B. von ZrC im wesentlichen vermieden wird. F. M. BECKET für ELECTRO METALL. COMP. (*Am. P.* 1425572, 1. 10. 1920). Legierungen mit Zr : Si = mindestens 80 : 20 und höchstens 85 : 15 erzeugt N. PETINOT für U. S. FERRO ALLOYS CORP. (*Am. P.* 1389695, 18. 8. 1919).

b) $ZrSi_2$. α) *Kristalloid.* — So lies auf S. 55, Z. 2 v. u. und füge gleich an: — 1. Aus dem ber. Gemisch der Bestandteile in der Leere (Porzellanrohr) bei etwa 1000°. — 2. Man erhitzt übsch. Si und K_2ZrFl_6 mit 600 bis 700 Amp., erwärmt das unreine Prod. (D. 3.45) mit verd. KOH und behandelt längere Zeit mit verd. HCl. WEDEKIND (II). [Nun folgen Darst. 1. und 2. von S. 55 und 56 als 3. und 4.]

Zu S. 56, Z. 7 v. o. — Kristsch., metallglänzend. Nach (2) D. 4.87. WEDEKIND (II).

Zu S. 56, Ende des 1. Absatzes. — Gef. 62.48 % Zr (ber. 61.55). WEDEKIND (II).

Auf S. 56 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

β) *Kolloid.* — Man mahlt α) (aus K_2ZrFl_6 und Si) tagelang in einer Kugelmühle, behandelt abwechselnd je 1 Tag mit verd. Säure und Alkali bei 50° bis 60° unter starkem Rühren und ersetzt die Fl. jedesmal durch reines W., bis das Silicid kolloid durch das Filter läuft. — Schwarzbraune Fl., die nach einigem Stehen gröbere Teilchen absetzt und dann im durchfallenden Licht braun, im auffallenden grau opalesziert. Erst unter dem Ultramikroskop inhomogen. Nach SIEDENTOPF zeigt eine 0.0070 %ige Lsg. im unverd. und nicht filtrierten Licht sehr stark leuchtende gelbliche oder weiße Teilchen (3 bis 5 in

2590 μ^3). Teilchen negativ geladen (Unterschied von den Hydrosolen des Zr und Th, sodaß diese ausflocken). — Sehr beständig; kann in gut verschlossenen Flaschen mehrere Jahre aufbewahrt werden. Gefriert in einer Kältemischung unter Koagulation zu einer wasserhellen M., die ihr Aussehen beim Auftauen nicht ändert (wie Th-Hydrosol, entgegen Zr-Hydrosol). Ziemlich beständig gegen Alkalien (Unterschied von den Hydrosolen des Zr und Th). KOH wirkt erst nach $^1/_2$ Stde. ein, bei 80° schneller, Na_2CO_3 nach längerem Stehen. Andere Elektrolyte flocken verschieden schnell aus; Na_2SO_4 nach 10 bis 20 Min., bei Ggw. von Alkalien schneller und in größeren Flocken; NH_4Cl fast augenblicklich, $CaCl_2$ nach mehreren Stunden völlig. HCl fällt nach $^1/_2$ Stde. zarte Flocken, völlig erst nach einigen Stdn., HBr, HJ, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ und $K_4Fe(CN)_6$ langsam, Na_2HPO_4 nach mehreren Stdn. ziemlich große Flocken, $MgSO_4$ erst nach $^1/_2$ bis 1 Stde., nach mehreren Stunden völlig. $FeCl_3$ und H_2PtCl_6 geben nach längerem Stehen sehr fein verteilte Ndd. WEDEKIND (II, 250).

Auf S. 56 lies im 3. Absatz:

B. *Zirkonium, Silicium* und *Sauerstoff*. B¹. *Zirkoniumoxysilicid.* ZrOSi. — S. unter A., a).

B². *Zirkoniumsilikate.* a) *Allgemeines* und *Verschiedenes.* — In einem Gemenge von 1 Mol. ZrO_2 und 1 Mol. SiO_2 schm. bei 2000° nur SiO_2. Es dringt kapillar in ZrO_2 ein. G. STEIN (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 173). — $ZrSiO_4$ vermag sowohl ZrO_2 als auch SiO_2 aufzunehmen. C. DOELTER u. E. DITTLER (*Ber. Wien. Akad.* [I] **121**, (1912) 899; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, II, 362). Schm. eines Gemenges von Quarz und ZrO_2 liefert ein schwer schmelzbares stumpfes Glas [s. S. 670, 695]. Es ist bei höherm Zr-Gehalt gelblich, dichter und fester als Quarzglas, thermisch besonders widerstandsfähig bei 0.5% ZrO_2, mech. bei 1.0%. Günstige Wirkung schon durch 0.1% Zr, geringste durch 2%. Widerstandsfähiger als Quarz gegen basische Metalloxyde, vielleicht auch gegen Alkalilsgg. F. THOMAS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 25). — Die Tempp. des von dem Ende eines im el. Lichtbogens geschm. Stäbchens in einer C_2H_2-O-Flamme abschm. Tröpfchens sind (schwarzer Körper nach den Angaben des optischen Pyrometers) für $ZrO_2 : SiO_2 = 1 : 0 = 2470°$, $3 : 1 = 2435°$, $2 : 1 = 2400°$, $3 : 2 = 2210°$, $1 : 1$ (ebenso natürl. Zirkon) $= 2300°$, $2 : 3 = 2170°$, $1 : 2 = 2170°$, $1 : 3 = 2170°$. Die Tempp. für die Gemische mit übsch. SiO_2 sind wohl zu hoch. Die wahren Schmelztempp. sind beträchtlich höher, z. B. für $1 : 0 =$ etwa 2700°, $2 : 1$ etwa ebenso, $1 : 1 =$ etwa 2550°, eines eutektischen Gemischs von ZrO_2 und $ZrSiO_4 = 2300°$. E. W. WASHBURN u. E. LIBMAN (*J. Am. Ceram. Soc.* **3**, (1920) 634; *C.-B.* **1921**, I, 481).

b) $ZrSiO_4$. α) *Künstlich.* — Nun folgen die Angaben auf S. 56 im 3. Absatz mit folgenden Ergänzungen:

Zu S. 56, Z. 1 im 3. Absatz. — Aus dem Grade der Erniedrigung des Schmp. des Li_4SiO_4 durch die Verb. folgt für sie das einfache Mol.-Gew. R. SCHWARZ mit A. HAACKE (*Z. anorg. Chem.* **115**, (1921) 93).

Zu S. 56, Z. 8 v. u. im 3. Absatz. — Die Prismen sind lang bei übsch. ZrO_2, kurz bei übsch. SiO_2 im Ausgangsgemenge. Bei übsch. SiO_2 entsteht auch Tridymit, der von schwacher HFl ohne Beeinträchtigung der $ZrSiO_4$-Kristalle gel. wird. HAUTEFEUILLE u. PERREY.

Zu S. 56, Z. 6 v. u. im 3. Absatz. — Auch K. v. CHRUSTSCHOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **35**, (1892) 343).

Zu S. 56, Ende des 3. Absatzes. — Im übrigem sind die Eigenschaften wie die des natürlichen.

β) *Natürlich.* — Zu S. 56, Z. 1 im letzten Absatz. — Opak als *Zirkon*, durchsichtig als *Hyazinth* — Die Annahme, daß eine isomorphe Mischung von ZrO_2 und SiO_2 vorliege, ist nicht gerechtfertigt. DOELTER u. DITTLER. — Alter: R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **89**, (1924) 405); A. HOLMES u. R. W. LAWSON (*Phil. Mag.* [6] **29**, (1915) 673). — Entstehung: STRUTT; A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **41**, (1918) 186; *C.-B.* **1920**, I, 410).

— Beziehung zum Nebengestein: J. D. TRUEMAN (*J. Geol.* **20**, (1912) Nr. 3); P. ARMSTRONG (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] **4**. (1922) 391). Im Sandstein von Segalas (Tunis). P. GAUBERT (*Bull. soc. franç. minér.* **41**, (1918) 33).

Zu S. 56, Z. 2 bis 4 im letzten Absatz. — Ditetragonal-dipyramidal, a : c = 1 : 0.6391. P. GROTH u. K. MIELEITNER (*Mineral. Tab., Münch.-Berl.* **1921**, 32). Vgl. J. BECKENKAMP (*Z. Kryst.* **42**. (1907) 448). a : c = 1 : 0.6404. S. STEVANOVIČ (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 256). Kristallographisches über Zirkon aus Russisch-Lappland (Chibinsk-Tundra): E. BONSTEDT (*Bull. Acad. Pétersb.* **1922**, 341). Mit Ellsworthit vergesellschafteter aus der Monteagle Township in Hastings Co. hat a{100}, m{110}, p{111}, u{321}, v{221}, y{141} und als Prärosionsfläche L{142}. T. L. WALKER u. A. L. PARSONS (*Contrib. Canad. Miner.* **1923**; *Univ. Toronto Geol. Ser. Nr.* **16**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 279). Im Dartmoor-Granit 2 Typen: gelblich bis grünlich braune diamantglänzende Kristalle ({110}, {331}, {111}) mit dichter Zonarstruktur und vielen Einschlüssen, zuerst ausgeschieden; rötlich, gelblich, grünlich, im durchfallenden Licht farblos, klar, ohne Zonarstruktur ({110}, {111}, {100}), mit kleinen unbestimmbaren Einschlüssen. A. BRAMMALL u. H. F. HARWOOD (*Miner. Mag.* **20**, (1923) 20).

Nach den Raumgruppen hemimorph-hemiedrisch (ditetragonal-pyramidal) oder hemimorph-tetartoedrisch (tetragonal-pyramidal). A. JOHNSON (*C.-B. Miner.* **1919**, 97). Topische Achsen: $\chi = 3.122$, $\omega = 1.999$. STEVANOVIČ. Die Zr- und Si-Atome sind in einem Gitter des Diamant-Typus angeordnet. Die tetragonale Struktur kommt durch tetragonale Anordnung der O-At. zustande. Diese liegen, mit Zr in der Mitte, auf einer Geraden (Molekularachse), die senkrecht auf der tetragonalen Achse steht. Die Gruppen ZrO_2 und SiO_2 sind chem. gebundene Mol. Elementarparallelepiped mit 8 Mol. $ZrSiO_4$; Kantenlängen a = 9.20, c = 5.87 Å. Auf der Geraden [110] liegt zu beiden Seiten je eines Si-At. die eine Hälfte der O-At. in der Entfernung 1.08 Å., während O-Zr-O 2.71 Å. Die Richtungen [110] wechseln mit [$1\bar{1}0$] von $^1/_4$ c- zu $^1/_4$ c-Ebene. Die Bindungen 1.57 und 2.65 liegen in gleichen Ebenen {110}, Bindung 1.08 Si-O senkrecht darauf. L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 65, 75, 95). [S. die Bemerkungen von P. NIGGLI (*Z. Kryst.* **56**, (1921/22) 122)]. Bestätigt von O. HASSEL (*Z. Kryst.* **63**, (1926) 247). Im Gitter hat Zr im wesentlichen dieselbe Beziehung zu den O-At. wie Si. Trotz dieser Lagerung der O-At., die von der im Xenotim abweicht, sind beide Körper kristallographisch ähnlich (Rechtssymmetrie). VEGARD (505). Der Typus läßt sich vom tetrakistrigonalen (Au-) Grundtypus (mit flächenzentriertem Gitter) [s. über diesen J. BECKENKAMP (*Z. anorg. Chem.* **130**, (1923) 73)] ableiten. Da eine senkrechte Mittelebene zwischen je 2 Zr-Schichten nach (100) (nach den Bestt. von L. VEGARD) in der Richtung der Zwischenachse den Abstand 3.25 von einem Zr-At. (Zr-O = 2.71) hat, muß man annehmen, daß die Mittelebene zwischen 2 O-Schichten nach (100) die Peripherie der äußeren Elektronen der O-At. durchschneidet. [Spaltbar nach (110) und (100) meist wenig vollkommen.] J. BECKENKAMP (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 31). Der (Okto-)Rutiltypus kommt dadurch zustande, daß das Mehrvol., das Zr über das für den Typus maßgebende aufweist, sich mit dem Mindervol. des Si ausgleicht. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* **1926**, Nr. 1, 19), nach Unterss. mit T. BARTH, D. HOLMSEN, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN. Ionenbau s. a. H. G. GRIMM (*Z. Kryst.* **57**, (1922/23) 576).

Zu S. 57, Z. 2 v. o. — Spaltbarkeit auf Grund der At.-Anordnung: BECKENKAMP.

Zu S. 57, Z. 3 v. o. — D. 4.05 bis 4.7 Das Vol. ist 0.53 bis 0.46 der Summe der Vol. von ZrO_2 und SiO_2. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/24) 181). D. 4.5 bis 4.7 für Zirkon aus Monazitsand. K. L. KITHIL (*U. S. Bur. Mines, Techn. Paper* **110**; *Chem. N.* **114**, (1916) 283). D.[9] für trübe Kristalle (schwach rötlichgelb oder farblos, mit einem Stich ins Grünliche, diamantglänzend) aus Figline (Toskana) im Mittel 4.593, für durchsichtige Bruchstücke 4.655. A. CORSI (*Bol. Com. Geol.* [I] **2**, (1881) 125; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 281). [Verschiedene spez. Geww. durch Gehalt an Hf s. weiter unten.] D. des Zirkons von Nordcarolina 4.42 (nach dem Glühen 4.52), vom Ilmengebirge 4.52 (4.72, weiß geworden). F. VON KOBELL (*Ber. Bayer. Akad., Jan.* **1878**; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 316). — Es sind wenigstens drei Typen von Zirkon bekannt: α-Zirkon,

D. 4.0; β-Zirkon, D. 4.7, beide durch Glühen nicht erhöht; γ-Zirkon, wenig stabil, D. etwa 4.3, durch Glühen auf 4.7 erhöht. Die Typen sind oft miteinander verwachsen. Ein Gemisch von β mit γ erreicht beim Glühen den Höchstwert 4.7, ein Gemisch von α mit γ nicht, obgleich es dichter wird. Nach Form und qualitativer Zus. sind α und β, vielleicht auch γ identisch. L. J. SPENCER (*Rep. Brit. Assoc.* **1904**, 562; *Geol. Mag.* [5] **1**, (1904) 552; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 312).

Die *Farbe* der Zirkone wird durch ihre Radioaktivität hervorgerufen, STRUTT, nicht, weil reine nicht radioaktiv sind; wohl aber werden farblose Zirkone durch Ra-Strahlen schon nach kurzer Zeit tief braunrot, enthalten also schon den Farbstoff. C. DOELTER (*Ber. Wien. Akad.* **124**, (1915) 37, 409; *N. Jahrb. Miner.* **1916** II, 24, 10). Braune Zirkone sind durch Fe_2O_3, grüne durch Fe_2O_3 + FeO oder Fe_2O_3 + Cr_2O_3 gefärbt, wie aus ihrem Verhalten im Vergleich zu dem der Fe-Gläser beim Erhitzen in Gasen hervorgeht. W. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 384, 392.)

Zu S. 57, Z. 12 v. o. — *Farbänderung*: Hellroter Zirkon von Expailly verliert sehr schnell an der Sonne, langsamer im zerstreuten Tageslicht, die Farbe und wird rötlichbraun. L. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 215). Fleisch- bis rosenroter vom Laacher See wird am Licht schnell farblos. R. BRAUNS (*C.-B. Miner.* **1909**, 721). Durch Erhitzen auf 500° wird der dunkelbraune bis schwach rötliche von Ambositra (Madagaskar) fast farblos und erhält D. 4.5834. R. CH. SABOT (*Étude crist. et opt., Dissert., Genf* **1914**; *Z. Kryst.* **56**, (1921/22) 123). [Änderung der D. beim Erhitzen s. a. S. 57 und oben.] Dunkelbrauner und isotroper sowie einachsiger schwach positiv doppelbrechender Zirkon (wesentlich α-Modifikation mit etwas β) werden nach Erhitzen auf Rotglut grün, durchsichtiger, zweiachsig positiv, ohne Veränderung des mittleren Brechungsindex, der für α und β = 2 ist. L. J. SPENCER (*Miner. Mag.* **14**, (1904) 43; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 312). Mäßiges Erhitzen entfärbt braune (opake) Zirkone nicht, wohl aber (300°) (durchsichtige) Hyazinthe. R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [*A*] **89**, (1914) 405).

Zu S. 57, Z. 22 v. o. — Die durch Erhitzen bewirkte Entfärbung wird durch *Ra-Bestrahlung* rückgängig gemacht, STRUTT, SIMON bei R. BRAUNS (*C.-B. Miner.* **1909**, 721); namentlich bei ursprünglich rotem und braunem Hyazinth. C. DOELTER u. H. SIRK (*Monatsh.* **31**, (1910) 1057). An sich farbloser Zirkon wird nach 23tägiger Bestrahlung mit 0.5 g $RaCl_2$ violett bis zinnoberrot, aber nur in einem Teil, der durch das Deuteroprisma scharf von dem farblos bleibenden abgegrenzt ist. DOELTER u. SIRK. [S. a. C. DOELTER (*Monatsh.* **32**, 299; *C.-B.* **1921**, II, 338) und oben.] Farbloser Zirkon vom Pfitschtal bleibt farblos. BRAUNS. Die Farbe gefärbter Zirkone wird durch Ra-Strahlen kräftiger. DOELTER u. SIRK. Fleisch- bis rosaroter vom Laacher See wird viel dunkler, ziegel- bis braunrot. BRAUNS.

Zu S. 57, Z. 23 v. o. — *Thermolumineszenz* zeigen nur die braunen durchsichtigen Abarten (Hyazinthe), nicht die opaken (Zirkone). Die durch Erhitzen verloren gegangene wird durch α-Strahlen wieder hergestellt. STRUTT.

Zu S. 57, Z. 25 v. o. — Das von C. A. MAC MUNN gemessene *Absorptionsspektrum* hat dunkle Streifen, in denen die stärkste Absorption bei λ = 689.5, 683.5, 661.0, 653.0, 622.5, 616.0, 589.0, 562.0, 538.0, 515.0, 484.0 liegt. A. H. CHURCH (*Chem. N.* **85**, (1902) 270; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 387. Zeemaneffekt zeigt nur ein durch sehr wenig U gefärbter Zirkon. H. DU BOIS (mit ELIAS) (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 128). — Die Reflexion im langwelligen ultraroten Spektrum ergibt DE. 10.7 für den ordentlichen, 10.4 für den außerordentlichen Strahl, die el. Messung 12.8 und 12.6 [auch bei W. SCHMIDT, sowie GRAETZ]. TH. LIEBISCH u. R. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1921**, 211). [In der ältern Arbeit (**1919**, 876) ungenauere Werte.] Für diese Wellen könnte Zirkon also fast als regulär angesehen werden. L. GRAETZ (*Boltzmann-Festschr.* **1904**, 477; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 502).

Zu S. 57, Z. 27 v. o. — Die *Doppelbrechung* zeigt ω = 1.9257, ε = 1.9854 (Na) bei dunkelbraunen bis schwach rötlichen Kristallen, D. 4.5834, von Ambositra (Madagaskar) [Zus.

unten], SABOT; 1.9241, 1.9833 bei hell hyazinthrotem Zirkon von Niedermendig, D. 4.69, R. BRAUNS (*C.-B. Miner.* **1919**, 12); 1.9239, 1.9682 bei durchsichtigem aus Ceylon, der an zahlreichen kleinen Sprüngen und Rissen bräunlichgelb ist. W. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **9**, (1902) 919; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 419). — Negative el. Doppelbrechung hat die Aufschwemmung in Petroleum, Toluol, CS_2, größer mit steigendem Brechungsindex der Fl.; positive magn. Doppelbrechung und positiven Dichroismus die in CS_2. ST. PROCOPIU (*Ann. Physique* [10] **1**, (1924) 213; *Compt. rend.* **172**, (1921) 353, 1173).

Zu S. 57, Z. 28 v. o. — *Schmp.* etwa 2550°, WASHBURN u. LIBMAN; > 2300° unter Zers. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **177**, (1923) 1290). — *Elektrische Eigenschaften*: Die el. Leitfähigkeit hat einen Höchstwert bei etwa —80° (—100°). J. KÖNIGSBERGER u. K. SCHILLING (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 347). Wird beim heftigen Schütteln im hoch evakuierten glühenden Felsenglasrohr, wobei er in Staub und goldglänzende glimmerartig aussehende Blättchen zerfällt, bald positiv, bald negativ geladen. A. COEHN u. A. LOTZ (*Z. Phys.* **5**, (1921) 246).

Mehr oder minder *radioaktiv*. A. GOCKEL (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1121). Dies gilt nur für grünen reinen Zirkon (von Ceylon), der durch seine D. von andern unterschieden ist; sonst für durch Th verunreinigten roten (Chile) und braunen undurchsichtigen (Lauterbach, Böhmen). C. DOELTER (*Miner. Mitt.* [2] **29**, (1910) 258); DOELTER u. SIRK (319). Gelbbrauner Zirkon aus der Monazit-Aeschynit-Grube bei Mias (Ilmengebirge) hat eine 0.04 % U_3O_8 entsprechende Radioaktivität. KOLORRAT-TSCHIRWINSKI bei W. G. CHLOPIN (*Bull. Acad. Pétersb.* **1915**, 1905; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 303). Die Radioaktivität ist beim Zirkon vom Vesuv besonders hoch, aber vielleicht nicht durch Ra bedingt. D. und Gehalt an He sind gering. Proportionalität zwischen diesen 3 Eigenschaften nur bei 3 von 19 Arten. Die andern haben entweder geringe D., hohen Gehalt an He und ziemlich starke Radioaktivität oder hohe D., wenig He, geringe Aktivität. A. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.* **40**, (1910) I, 435; *Rad.* **7**, (1910) 142). Zirkone als radioaktive Kerne schweizerischer Gesteine: H. HIRSCHI (*Züricher Vierteljahrschr.* **65**, (1920) 209). Zirkon in radioaktiven Gesteinen enthält hauptsächlich Mesothorium. G. WEISSENBERGER (*C.-B. Miner.* **1914**, 481). Das Verhältnis Pb : U (im Mittel 0.046) ist dasselbe wie in andern geologisch gleich alten Mineralien. A. HOLMES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, (1911) 248). Die radioaktive Wrkg. veranlaßt pleochroitische Höfe in umgebendem Basalt und Biotit. J. JOLY (*Phil. Mag.* [6] **13**, (1907) 381; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, II, 144); E. P. MENNELL (*Geol. Mag.* **7**, 15; *Z. Kryst.* **52**, 416; *C.-B.* **1913**, II, 897). Ferrithöfe aus Fe-haltigen Lsgg. um den Zirkon in Quarzporphyren und ähnlichen Gesteinen. R. GRENGG (*C.-B. Miner.* **1914**, 518).

Zu S. 57, Z. 29 v. o. — Zers. sich über 1800° in ZrO_2 und in SiO_2, das entweicht. MATIGNON.

Zu S. 57, Z. 9 v. u. im 1. Absatz. — HFl-Gas zersetzt fein gepulverten Zirkon in Dunkelrotglut vollständig. W. K. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505). S_2Cl_2-Dampf greift beim Erhitzen $ZrSiO_4$ selbst nicht an, entfernt aber verunreinigendes Fe völlig. H. ST. LUKENS (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 1464).

Zu S. 57, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Einw. von PCl_5 s. S. 684. — $COCl_2$ verflüchtigt bei 1300° $ZrCl_4$ [s. S. 726], neben Spuren von $CaCl_2$ und $MgCl_2$, während $FeCl_3$ bei viel niedrigerer Temp. abdest. J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **157** (1913) 1154). — Sd. konz. Citronensäure zers. auch in Ggw. von $NaNO_3$ oder KJ nicht. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 734).

Zu S. 57 im vorletzten Absatz. — *Zusammensetzung*: Es weisen auf Zirkon aus — Alter Pedroso (Portugal) Si, O, Zr, Ca, Al, Fe, Th, Ti, Mg, Sn, Bi, Cu, A. PEREIRA-FORJAZ (*Compt. rend.* **164**, (1917) 102). — Ambatofotsikely (Madagaskar) (dunkelbraun oder bernsteinfarben, in dünnen Blättern durchsichtig, D. 4.5834, Härte 7 bis 8) 71.80 % ZrO_2, 28.45 SiO_2; 0.18 MnO, 0.05 Fe_2O_3, L. DUPARC, R. SABOT u. M. WUNDER (*Bull. soc. franç. minér.* **37**, (1914) 19); — Australien (weißlichgrau, D. 4.6936) 67.33 ZrO_2, 33.39 SiO_2, Cu in Spuren, J. LOCZKA (*Mineralanalysen*; *C.-B.* **1892**, II, 493). — Borneo; Brasilien, s. weiter unten; — Figline 66.82 ZrO_2, 33.11 SiO_2, mit 0.35 Fe_2O_3 und 0.43 Glühverlust Summe 100.71, CORSI; — Fredriksvärn (zimtbraun) 66.49 ZrO_2 (ber. 66.85), 0.71

Fe_2O_3. WEIBULL (I, 67); — Lausitz, s. unten; — Mias, Ilmengebirge (gelbbraun, radioaktiv), D.[15] 4.644 (D.[17] 4.652), 67.13 (66.76) ZrO_2, 32.87 (33.16) SiO_2, 0.14 (0.14) Glühverlust (ber. 67.01, 32.99). CHLOPIN; — Riesen- und Isergebirge (gute Kristalle oder hyazinthbraune durchsichtige abgerundete Körner, D. 4.627 bis 4.635), rotbrauner (gelbbrauner) 65.01 (65.77) ZrO_2, 33.63 (33.28) SiO_2; außerdem Spur (0.03) Mn, 0.53 (0.62) Fe_2O_3, 0.54 (0.42) SnO_2, 0.17 (—) Glühverlust, Summe 99.88 (100.12), $ZrO_2 : SiO_2$ = nahezu 1 : 1.12, J. V. JANOVSKY (*Ber.* **13**, (1880) 142); — São Paulo (Brasilien) (Kristalle) 64.98 ZrO_2, 32.47 SiO_2 (ber. 67.03, 32.97); 0.20 Fe_2O_3, 0.46 TiO_2, 1.09 Glühverlust, Summe 99.20. SUNG SZE BIU (*Verss. z. anal. Best. von Zr u. Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Handschr. ohne Jahr], *Berlin* **1923** [?], 30); — Schwalbenberg bei Königshain (Oberlausitz) (dunkelbraunrote Kristalle, wohl sehr verändertes Mineral, D. 3.985, Härte 6) 55.28 ZrO_2, 29.16 SiO_2, 2.14 CaO, 0.34 MgO, 0.57 SnO_2, 2.96 Fe_2O_3, 2.06 ThO_2, Spur CeO_2, 3.47 Y_2O_3, 5.024 H_2O, Summe 101.104 [im Original 101.094], G. WOITSCHACH (*Abh. naturf. Ges. Görlitz* **17**, 141; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 86); — Tanah-Lavet-Halbinsel (Südost-Borneo), farblose (braune) prismatisch-pyramidale Kriställchen, D. 4.79 (4.56), 66.14 (63.31), ZrO_2, 33.04 (34.52) SiO_2, G. P. TSCHERNIK (*Trav. Mus. Géol. Pierre le Grand* **6**, (1912) 49; *Z. Kryst.* **55**, (1915/20) 191); — vom unbekannten Fundort 54.16 bis 54.41 ZrO_2, 27.32 bis 27.84 SiO_2, 10.38 bis 10.59 TiO_2, 5.23 bis 5.72 Al_2O_3, 1.99 bis 2.15 Fe_2O_3. J. BROWN (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2358).

Zu S. 57 im letzten und S. 58 im 1. Absatz. — Von *Fremdbestandteilen* [s. a. oben] rühren die *seltenen Erden* (spektroskopisch vor allem Y, ferner Sc, Nd, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) im Zirkon von Ishikawa, Prov. Iwaki, wahrscheinlich von eingewachsenem Xenotim her. K. KIMURA (*Japan. J. Chem.* **2**, (1925) 73). Über seltene Erden enthaltende Abarten, die auch P_2O_5 (*Oyamalit*) oder Nb_2O_5 und Ta_2O_5 (*Hagatalit*) aufweisen, s. unter Er, Y, Zr in ds. Hdb. VI, 2. Zirkon aus Brasilien enthält Sc in gewinnbaren Mengen. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1674). — Die Vermutung von STEVANOVIČ (*N. Jahrb. Miner.* **1904**, I, 18), daß die bedeutenden Schwankungen der D. bei verschiedenen Arten Zirkon durch Ggw. eines nahestehenden Elements bedingt sein könnten, ist nach Auffindung des Hafniums wahrscheinlich. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Norsk Geol. Tidsskrift* **7**, (1923) 61; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 141). — *Titandioxyd* ersetzt SiO_2 in sehr wechselnden Mengen [s. oben]. So hat „hochgrädiger" amerikanischer Zirkon 6.00 TiO_2, brasilianischer Zirkit 1.65. MARDEN u. RICH (I, 45). — *Zinndioxyd* enthalten sämtliche Zirkone aus dem Riesen- und Isergebirge. JANOVSKY. — Eine fragliche Spur *Kupferoxyd* findet sich in den hellen Arten des Zirkons aus Flußgeschieben Australiens, D.[20] 4.695, die im übrigen 67.31% ZrO_2 und 33.42 SiO_2 aufweisen. J. LOCZKA bei A. SCHMIDT (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 56). — *Helium*-Gehalt: R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, (1910) 298). — S. a. bei Radioaktivität [S. 764].

c) *Andere Zirkoniumsilikatemineralien.* — So lies auf S. 58, Z. 3 v. o. und ergänze den 2. und 3. Absatz folgendermaßen:

α) *Beccarit.* — Eine olivengrüne Abart des Zirkons aus Ceylon ist zweiachsig, zu Zwillingen verwachsen und enthält 3.62% CaO, 2.52 Al_2O_3, 62.16 ZrO_2, 30.30 SiO_2, 0.32 Glühverlust, Summe 98.92. G. GRATTAROLA (*Atti Soc. Tosc.* **4**, (1879) H. 2; *Z. Kryst.* **4**, (1880) 398).

β) *Alvit.* — Der von Kragerö (Norwegen) enthält Hf in beträchtlicher Menge: (Zr, Hf, Th) SiO_4. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Norsk Geol. Tidsskr.* **7**, (1923) 61; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 141). Alvit mit (Mittel aus 2 Analysen) 2.08% CaO, 1.11 MgO, 4.55 Al_2O_3 + BeO, 7.57 Fe_2O_3, 41.92 ZrO_2, 2.76 (ThO_2,Ce_2O_3,Y_2O_3), 4.66 HfO_2, 25.65 SiO_2, 0.63 (TiO_2,$(Nb,Ta)_2O_5$), 6.30 H_2O, S. BEDR-CHAN (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 304); mit 32.48% Zr(+Hf)O_2, 14.73 BeO + Al_2O_3, 5.51 Fe_2O_3, 3.27 Ce_2O_3, 1.03 Y_2O_3, 26.10 SiO_2, 8.84 H_2O u. a., Summe 98.95%. LINDSTRÖM bei NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 28; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 97).

δ) *Auerbachit.* — Ist (Zr,Fe) SiO_4. — D. 4.05 bis 4.7. Das Vol. ist 0.54 bis 0.47 der Summe der Vol. der einfachen Körper. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 175). An Proben aus Sretenka, Kreis Mariupol, Gouv. Ekaterinoslaw, D.[35] 3.967, D.[27] 3.973, so klein wohl wegen Silikateinschlüsse. P. TSCHIRWINSKY (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 403).

ε) *Cyrtolith.* — Aus Bedford, N. Y., dunkelbräunlichschwarz (verwittert graulichbraun), pech- oder diamantglänzend, mit {111} und {100}; Härte etwa 6, D. 3.8441 (3.5761); gef. (unvollständig) von E. WALLER 53.56% ZrO_2, 27.24 SiO_2; außerdem 1.14 bis 4.35 U_2O_3, Spuren MnO_2, CaO und Cu. L. M. LUQUER (*Am. Geol.* **33**, (1904) 17; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 301). — Aus Mount Antero Chaffee Co., Col., radialstängelige Gruppen, D. 4.258; mit 61.38

(60.89, aus der Differenz) % ZrO_2, 30.38 (30.66) SiO_2; außerdem Spur (Spur) CaO, MgO u. MnO, 4.82 (4.70) UO_2, 0.70 (0.63) Fe_2O_3, 0.60 (0.65) Y_2O_3, 2.42 (2.47) Glühverlust; Summe 100.30 (100). F. A. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **44**, (1892) 381). — Aus Bezirk Nellore, Präsidentschaft Madras, garbenförmige Aggregate blaß graubrauner Kristalle, D. 4.09, mit 62.3 % ZrO_2, 26.06 SiO_2, 5.41 Fe_2O_3, 2.42 U_3O_8, Spuren von MnO, von Ce_2O_3 u. a. m., 3.3 H_2O. G. H. TIPPER (*Records Geol. Surv. India* **41**, 210; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 578).

ζ) *Malakon.* — Auf S. 58, Z. 4 v. u. im 3. Absatz lies $ZrSiO_4$ statt $ZrSiO_2$. — D. 3.9 bis 4.1. — Das Vol. ist 0.48 bis 0.45 der Summe des Vol. der einfachen Körper. SASLAWSKY (190). — Braunroter aus Ambolotora (hellbrauner aus Ambatolampikely, Madagaskar), D. 3.62, nach PISANI mit 52.2 (59.90) % ZrO_2, 17.4 (18.10) SiO_2, 9.5 (9.50) H_2O; außerdem 5.6 (2.32) Al_2O_3, 0 (0.20) MnO, 3.1 (2.72) Fe_2O_3, 0.8 (1.16) ThO_2, 8.0 (6.60) Nb_2O_5, Summe 101.6 (100.50). A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 200). — Aus Björkboda braune harzähnliche quadratische Kriställchen mit 57.42 ZrO_2, 24.33 SiO_2, 3.93 CaO, 3.47 Fe_2O_3, 0.61 SnO_2, 9.53 H_2O. Summe 99.29. A. E. NORDENSKJÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1863**, 443; *Pogg.* **122**, (1864) 615). — Aus dem Syenit im Gebiete von Dresden nach ZSCHAU mit 6.58 % Fe_2O_3, 53.54 ZrO_2, 39.92 SiO_2, 4.28 H_2O; außerdem 1.60 CaO; Summe 98.92. R. BECK (*Die geol. Spezialkarte des Königreichs Sachsen, Sektion Dresden*; *C.-B.* **1895**, I, 809). — Aus dem Ägirinpegmatit des Ilmengebirges in der Nähe der Roschkowquelle, D. 4.54, eine Strukturvarietät des gewöhnlichen Zirkons, mit 65.67 % ZrO_2, 30.64 SiO_2; mit 3.29 Fe_2O_3 und 0.95 H_2O Summe 100.55. W. A. SILBERMÜNTZ (*Trav. Soc. Natur. St. Pétersb.* **35**, (1911) 221; *Z. Kryst.* **55**, (1915/20) 167; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, I, 51). — Aus Madagaskar mit Hf, Th, seltenen Erd- besonders Ytteritmetallen, Fe, U, Ti, Nb, Ta. M. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377). — Aus Norwegen (Hitterö und Arendal), radioaktiv, mit 67.78 % ZrO_2, 22.53 SiO_2, 9.41 CaO, 0.70 MgO, 0.33 U_3O_8, 4.93 Fe_2O_3, 0.09 seltene Erden, 1.84 H_2O, Summe 98.57. Erhitzen mit $KHSO_4$ entw. aus 100 g 0.00017 g He und 0.00504 g Ar. E. ST. KITCHIN u. W. G. WINTERSON (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 251; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1568).

ζ^1) *Naëgit.* — Aus Naëgi, Provinz Mino, D. 4.1; Härte 7.5. Mit 53.03 % ZrO_2, 29.55 SiO_2; 6.68 seltenen Erden, 2.85 ThO_2, 2.69 UO_2, 1.42 Fe_2O_3, 1.12 $(Ta,Nb)_2O_5$, 0.72 Glühverlust bis 110°, 2.05 über 110°. Y. SHIBATA u. K. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1923) 1; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 165).

η^1) *Orvillit.* — $4ZrO_2,3SiO_2,2^1/_2H_2O$. — Wohl nur zers. Zirkon. — Dunkelgraue bis gelblichweiße Kriställchen. L. in HFl + HCl (Unterschied von Zirkon). — Gef. 68.04 % ZrO_2, 25.45 SiO_2, 6.35 H_2O + Flüchtiges, Summe 99.72. T. H. LEE (*Rev. Soc. Brasil. Sci. Nr.* **1**, (1917) 31; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **47**, (1919) 126; *Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 639).

ϰ) *Zirkelit.* — Siehe S. 55 sowie Th u. Zr.

Auf S. 58 ist hinter Abschnitt C. einzufügen:

D. *Siliciumzirkoniumcarbid (?).* — Eine Doppelverb. oder Mischkristalle entstehen vielleicht beim Erhitzen eines SiO_2-haltigen ZrO_2 mit mehr C als zur B. von SiC nötig ist im Lichtbogenofen. J. G. THOMPSON (*J. Phys. Chem.* **26**, (1922) 812). — *„D." auf S. 58 wird nun „E." und durch die folgende Einfügung „E." zu „G." usf.*

Auf S. 58 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

F. *Lithiumzirkoniumsilikate.* — Die thermische Unters. des Systems Li_4SiO_4-$ZrSiO_4$ (bis 70 Mol.-%) ergibt als Maximum der Schmelzkurve (1152°) die Verb. $2Li_4SiO_4,3ZrSiO_4$, deren Bestehen durch die optische Unters. der Dünnschliffe und durch den Knickpunkt in der Kurve von D_4. bei 4.024 bestätigt wird. — Der Schmp. des Li_4SiO_4 sinkt von 1249° durch Zusatz von $ZrSiO_4$ allmählich bis zum Eutektikum mit 30 Mol.-% $ZrSiO_4$ bei 1021°, ohne daß die beiden festen Silikate sich ineinander lösen. Durch mehr $ZrSiO_4$ steigt die Temp. der primären Ausscheidung wieder, während das Ende der Kristallisation im eutektischen Punkte bleibt, bis die Kurve bei 60 Mol.-% $ZrSiO_4$ einen Höchstpunkt ohne sekundäre Ausscheidung gibt. In diesem Punkte krist. die Schmelze in einem 90 Sek. währenden Haltepunkte bei 1152°. Das Zustandekommen der Verb. wird durch die eutektische Horizontale bestätigt. Die Erstarrungstemp. der Schmelzen mit mehr als 70 Mol.-%

$ZrSiO_4$ liegt über 1300°. — Die Mischungen sind sehr fest, namentlich die an Zr reicherern außerordentlich harte porzellanartige Gebilde. Die D. in Nitrobenzol (auf W. von 4° umgerechnet) steigt von 2.280 für Li_4SiO_4 auf 4.024 für 40 Mol.-% Li_4SiO_4 + $60ZrSiO_4$, sinkt für 65 $ZrSiO_4$ auf 3.905 und steigt auf 4.124 für 70 und 4.51 für 100 $ZrSiO_4$. — Dünnschliffe mit 90 Li_4SiO_4 + $10ZrSiO_4$ zeigen nach SÖLLNER stellenweise säulig, meist körnig ausgebildete schwach doppelbrechende Kristalle, z. T. verzwillingt und nach der Zwillingsrichtung schief auslöschend. Bei $20ZrSiO_4$ treten außerdem lange, stark licht- und doppelbrechende Spieße und Nadeln auf. Diese erfüllen bei $30ZrSiO_4$ den ganzen Schliff. Von $35ZrSiO_4$ ab tritt neben ihnen eine zweite Komponente auf, die bei 50 $ZrSiO_4$ fast allein in Gestalt regellos nebeneinander liegender Körnchen vorhanden ist. Diese erfüllen auch bei $60ZrSiO_4$ dicht gedrängt fast den ganzen Raum, sind schwach gelblich, stark licht- und doppelbrechend. Der die Zwischenräume füllende schwach doppelbrechende Grundteig nimmt bei $70ZrSiO_4$ zu. — W. greift die 50 und mehr Mol.-% Li_4SiO_4 enthaltenden Mischungen schon in der Kälte, die an Li ärmern erst beim Kochen stark an. A. HAACKE (*Dissert., Freiburg* **1919**); R. SCHWARZ mit A. HAACKE (*Z. anorg. Chem.* **115**, (1921) 89).

G. *Natriumzirkoniumsilikate.* b) *Natürliche.* α) *Katapleït.* — Zu S. 59, 4. Absatz v. u. — Die Formel des *Natronkatapleïts* ist $Na_2ZrH_4Si_3O_{11}$, P. GROTH u. K. MIELEITNER (*Miner. Tab., Münch.-Berl.* **1921**, 116); ist $Na_2ZrSi_3O_4,2H_2O$. Das H_2O gehört nicht zur Konstitution. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* [2a] **14**, (1908) Nr. 1, 54 [I]); auch bei C. DOELTER (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**, III, 156). Dies haben schon A. SJÖGREN (*Pogg.* **79**, (1850) 229), C. F. RAMMELSBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, (1886) 506) u. a. angenommen. [Beweis s. unten.] Zr ersetzt Si nicht isomorph. Es ist nicht, wie C. W. BLOMSTRAND (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **12**, (1886) II, Nr. 9) und A. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 269 [II]) wollen, als Kation anzunehmen, sondern bildet jedenfalls mit dem Si ein komplexes Anion. ZAMBONINI. S. a. die Formeln von W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spez. Teil*, 456), F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **127**, (1895) 76) und G. FLINK (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 359 [I]). — Nahezu frei von Ca ist eine Art aus Klein-Arö [Analysen 1. bis 5.]. Sonst ist etwas $CaZrH_4Si_3O_{11}$ [s. *Kalknatronkatapleït* unter H, b)] isomorph beigemischt. GROTH u. MIELEITNER. — Auf der Insel Låven entdeckt. P. C. WEIBYE (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 524, 770). Erste Beschreibung bei P. C. WEIBYE u. A. SJÖGREN (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1849**, 99). — Kristallographisches über den Katapleït vom Langesundfjord (Norwegen) bei V. VON ZEPHAROVICH (*Naturw. Jahrb. Lotos* **1889**; *Z. Kryst.* **20**, (1892) 294). In der Gegend von Brevik außer den gewöhnlichen gelben bis rostbraunen Kristallen graulichblaue Tafeln von 2—4 cm Länge und 5 mm Dicke. [Kristallographisches *a. a. O.*] HJ. SJÖGREN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1882**, Nr. 7, 59, 62; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 653). — D. 2.743, FLINK (I), (in Benzol) 2.781 (Narsarsuk), G. FLINK (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 102; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 663); 2.79 bis 2.81, Härte 5 bis 6 (Ca-Katapleït). SJÖGREN (II). $D.^{17}$ 2.764, $D.^{40}$ 2.764, $D.^{70}$ 2.761 für einen Typus; $D.^{17}$ 2.751, $D.^{40}$ 2.740, $D.^{70}$ 2.739 für einen andern. O. B. BÖGGILD (*Medd. Grönl.* **33**, (1906) 111). Natronkatapleït von Narsarsuk wird in dickeren Kristallen (Typus 1.) bei 120° einachsig, in dünneren (Typus 2.) bei 200° noch nicht völlig, in einem 3. Typus schon bei 10° bis 20°. FLINK (I, II). Umwandlung bei 35° bis 40° unter sehr kleiner Änderung des Vol. H. STEINMETZ (*Z. physik. Chem.* **52**, (1905) 464). Sie beginnt beim Typus 1. bei 110°, ist vollendet bei 130°; beim Typus 2. bei 160°, vollendet bei 230°; beim Typus 3. teilweise bei 10° bis 20°, teilweise bei 30° bis 40°. Ein vierter Typus ist bei gewöhnlicher Temp. teils ein-, teils zweiachsig, bei etwa 50° durchgehend einachsig. BÖGGILD. — Aus Narsarsuk farblos und klar, oft braun überzogen, oberflächlich mit sehr lebhaften Anlauffarben, verwittert auch opak und emailartig. FLINK (II). Aus Klein-Arö graublau, aus Narsarsuk meist sehr hell bräunlich, zuweilen grünlich (Einschlüsse von Aegirin); Ca-Katapleït gelbbraun bis rötlich. BRÖGGER. — Positive ziemlich starke Doppelbrechung. Brechungsexponenten (Na-Licht): $N_\alpha = 1.5905$, $N_\beta = 1.5921$, $N_\gamma = 1.6269$. BÖGGILD. 2E = 41° 3′, BÖGGILD; 30°, FLINK; 60.° BRÖGGER. — Erhitzen vertreibt beim Ca-Katapleït die größte Menge des H_2O bei 260°, sodaß bei 300° nur 3.37% bleiben. M. WEIBULL (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 272). Der Na-Katapleït von Klein-Arö verliert bei 220° 1.66% H_2O, bei 270° 7.10%, den Rest von 2.16% völlig über dem Gebläse. BRÖGGER. Der von Narsarsuk (Typus 1.) verliert von 9.36% H_2O (ber. 8.97) im feuchten Luftstrom bei 130° 0.18, bei 176° 0.50, bei 214° 1.74, bei 270° 8.29. Der Knick bei 214° spricht nicht für das Vorhandensein von Konstitutions-H_2O, da die bereits fortgegangene Menge wesentlich ist. Auch wird ein Teil des H_2O abgeben, ohne daß die Durchsichtigkeit leidet. Die Entwässerung des Ca-Katapleïts von Brevik verläuft allmählich, von 0.22% bei

110° bis 8.33 % (vorhanden 9.73) bei 420° bis 425°. ZAMBONINI. — Ll. in Säuren, nach völliger Entwässerung bei Rotglut unl., obgleich das Pulver nicht völlig zusammenschmilzt. FLINK (II).

Berechnet von						
	BRÖGGER	FORSBERG	CLEVE		FORSBERG	
		1.	2.	3.	4.	5.
Na_2O	15.48	15.01	15.05	14.94	14.09	14.80
ZrO_2	30.57	32.60	30.80	30.94	30.85	31.83
SiO_2	44.96	41.27	43.92	44.04	44.70	44.08
H_2O	8.99	9.31	9.24	9.24	9.07	9.12
$Na_2ZrH_4Si_3O_{11}$	100.00	99.83	99.92	100.13	99.38	100.00

1. bis 3. Aus Klein Arö, Langesundfjord. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spezieller Teil*, 456). Die Summen einschließlich 0.93 % (1), 0.81 (2), 0.87 (3) CaO; 0.42 (1) Al_2O_3; 0.29 (1), 0.10 (2), 0.10 (3) FeO. — 4. Aus Narsarsuk im Fjord von Tunugdliarfik, Südgrönland. Summe einschließlich 0.71 FeO (ber. 15.51, 30.43, 45.05, 9.01). G. FLINK (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 102). — 5. Aus Igalikos. Summe einschließlich 0.17 CaO. G. FLINK (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 359). — Analysen des Ca-Katapleïts s. unter H., b).

β) *Elpidit.* — Zu S. 59, 3. Absatz v. u. — Ist $Na_2ZrSi_6O_{15},3(?)H_2O$, ZAMBONINI (I, 59; *N. Jahrb. Miner.* **1910** I, 177), auch bei DOELTER (III[1], 153); $Na_2ZrH_6Si_6O_{18}$. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 330; *N. Jahrb. Miner.* **1895**, I, 457; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 83); FLINK; GROTH u. MIELEITNER (117); F. W. CLARKE (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **125**, (1895) 76, 105). — Im Pegmatit von Narsarsuk (Grönland). H. V. USSING (*Mus. geol. et miner. Univ. Kopenhagen, geol. Komm.* **2**, (1911) 246; *Z. Kryst.* **59**, (1923/24) 92). Von ihm rührt der Zr-Gehalt des *Rockallits* her. A. LACROIX (*Compt. rend.* **173**, (1921) 267). — Beschreibung bei LINDSTRÖM und bei G. NORDENSKJÖLD (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 336; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 83). — D. der reineren weißen Art 2.524, der roten 2.594, LINDSTRÖM; 2.591. BÖGGILD (161). Das Vol. ist 0.50 bis 0.49 der Summe des Vol. der einfachen Körper. SASLAWSKY (186). Die rote Art hat mindestens die Härte des Quarzes, die weiße eine kleinere. LINDSTRÖM. Klare durchsichtige Kristalle am besten entwickelt, die größeren gelbe Säulen, die infolge Zersplitterung in haarfeine Fasern meist opak sind. FLINK (9 bzw. 675). Aus Narsarsuk bei Igaliko, Distrikt Julianehaab, Südgrönland, weiße bis ziegelrote seidenglänzende fein stänglige Massen oder ziegelrote filzartige Haufwerke. LINDSTRÖM. [S. a. FLINK (I, 344).] — Brechungsexponenten: $N_\alpha = 1.5600$, $N_\beta = 1.5650$, $N_\gamma = 1.5739$ (gelbes Licht); $2V = 75°\ 12'$ (gelb), $74°\ 2'$ (rot), $77°$ (grün), FLINK; $2V_\alpha = 89°\ 40'$. BÖGGILD. Verliert zwischen 15° und 100° 5.89 % H_2O, den Rest bis auf ½ % vor Glühhitze, sodaß ein Teil des H_2O sekundär ist. FLINK (1899). Verliert bei 100° 3.89 % H_2O, den Rest bei Rotglut. Schm. leicht vor dem Lötrohr. LINDSTRÖM. Gibt über H_2SO_4 etwa 1 % H_2O ab; beim Erhitzen im feuchten Luftstrom bis 262° 9.17 %, also nahezu sämtliches (9.80 %). Da die Abgabe des H_2O regelmäßig erfolgt und die Durchsichtigkeit bei nicht allzu hoher Temp. nicht beeinflußt, ist weder Konstitutions- noch Kristall-H_2O vorhanden. Der über H_2SO_4 getrocknete Elpidit nimmt beim Stehen an feuchter Luft 1 % H_2O auf, der auf 115° erhitzte 1.97, der auf 250° erhitzte 2.73. ZAMBONINI. Unl. in H_2SO_4 und HCl, ll. in HFl. LINDSTRÖM. — Gef. in dem Mineral aus Narsarsuk (Südgrönland) 10.41 % Na_2O, 20.48 ZrO_2, 59.44 SiO_2, 9.61 H_2O, außerdem 0.13 K_2O, 0.17 CaO, 0.14 FeO, Spur CuO, 0.15 Cl, Spur TiO_2, Summe 100.53, nach Abzug von 0.03 % O (aeq. Cl) 100.50. Sieht man von Cl ab, so ist $(K_2,Na_2,Ca,Fe) : ZrO_2 : SiO_2 : H_2O = 1 : 1 : 6 : 3$. LINDSTRÖM; G. FLINK, G. B. BÖGGILD u. CHR. WINTER (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 25; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 207).

H. *Calciumzirkoniumsilikate.* b) *Natürliche.* α) *Eudialyt.* — Zu S. 59, Z. 3 v. u. — Wahrscheinlich (wie Eukolit) feste Lsgg. der Verbb. $2Na_2SiO_3,4CaSiO_3$ (einschließlich der Silikate des Ce und Y), und $Zr(SiO_3)_2$ (oder allgemein m : n : 1) mit den Bestandteilen. Eukolit ist ärmer an Na_2SiO_3 als Eudialyt. Weniger vorteilhaft ist wohl die unter der Annahme eines Ersatzes des Si durch Zr folgende allgemeine Formel $(Na_2,Ca)(Si,Zr)O_3$, $n[(Na_2Ca_2)(Si,Zr)_2O_5]$, worin n = 1.4 bis 10, oder die Annahme der Verb. $Na_2SiO_3,2CaSi_2O_5$, die feste Lsgg. mit $(Na_2Ca_2)SiO_3$ und besonders mit $(Na_2Ca_2)Si_2O_5$ bildet (immer ein Teil des Si durch Zr ersetzt). Die Na-reichsten Mischungen (Eudialyt) haben positive, die anderen (Eukolit) negative Doppelbrechung. Nb ist sehr wahrscheinlich als $R^{II}(NbO_3)_2$ vorhanden. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* **45**, 1; *Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 256, 251; *Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 92). Ist $Na_{13}[CaFl](Ca,Fe)_6(Si,Zr)_{20}O_{52}$, worin Si : Zr = etwa 7 : 1 und etwas Na durch K und H vertreten ist. GROTH u. MIELEITNER (117). Im wesentlichen (wie Eukolit) ein Metasilikat des Na, Ca, Fe und Zr mit Ersatz kleiner Mengen durch Metaniobat und $Na_2ZrO_2Cl_2$.

W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890), *Spezieller Teil*, 504). Ist RX_2O_5. L. Colomba (*Riv. Miner.* **38**, (1909) 75).

Trigonal. α = 46° 38′, a : c = 1 : 2.1116, H. Miller (*Phil. Mag.* [3] **16**, (1840) 477), J. C. Moberg (*Z. Kryst.* **29**, (1898) 393); ber. 1 : 2.1174. J. F. Williams (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 457). — Dunkel pfirsichblütrote bis bräunlichrote glasglänzende Tafeln oder derbe körnige Aggregate. [Vgl. F. Stromeyer (*Götting. Gel. Anz.* **1819**, 1948).] Rosenrot (Magnet Cove), W. E. Hidden u. J. B. Mackintosh (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, (1889) 494); bis tief carmoisinrot. Williams. Derber vom Plateau von Narsarsuk am Tunugdliarfik-Fjord, Südgrönland, lebhaft blutrot, zu Violett geneigt, gewöhnlicher von Kangerdluarsuk weniger stark gefärbt, meist bräunlich oder mehr grau; lebhafter glänzend als jener. Außen in Aegirin und zeolithische Massen verändert. G. Flink bei G. Flink, O. B. Böggild u. Chr. Winter (*Medde. Grönl.* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 662). — D. [s. a. bei den Analysen] 2.898 (Kangerdluarsuk), A. Lévy (*Desc. Coll. Heuland* **1**, (1838) 412); 2.9, Moberg; $D.^{15}$ 2.804 bis 2.833 (Magnet Cove), Williams; 2.893. Hidden u. Mackintosh. — Härte 5 bis 6. Deutlich spaltbar nach {0001}. — Positive Doppelbrechung. Williams. Auch nahezu isotrop. W. Ramsay (*Bull. soc. geol. Finnland* **3**, (1890) 43). Thermisch negativ. E. Jannettaz (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, (1892) 136). — Glühen entw. aus 1 kg des Minerals von Kangerdluarsuk 940 ccm Gas, und zwar 750 H, 100 CO_2, 60 N, 30 CO. J. Thomsen (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1904**, 53).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Na_2O	12.28	13.10	12.32	15.90	13.23	14.18	13.29	
CaO	11.11	9.23	9.82	10.57	10.51	9.12	14.77	15.05
FeO	6.97	6.37	6.54	5.54	6.23	6.70	4.37	4.35
ZrO_2	16.88	15.60	14.67	14.49	14.12	12.40	11.45	11.62
SiO_2	49.92	50.38	51.86	48.63	49.76	50.39	51.83	51.68
MnO	1.15	1.61	1.46	0.42	1.00	2.74	0.37	0.30
$(La,Ce,Di)_2O_3$				2.27	2.48	3.05		
Cl	1.19	1.48	1.43	1.04	1.45	1.29	1.42	1.41
Glühverl. (H_2O)	0.37	1.25	1.37	1.91	1.24	0.26	1.88	1.84
Summe	100.52	99.37	99.47	100.92	100.64	100.54	100.31	

1. Aus Grönland (Kangerdluarsuk). Summe mit 0.65 K_2O. C. F. Rammelsberg (*Pogg.* **63**, (1844) 142). — 2. Ebendaher. D. 2.906. Summe mit 0.35 Ta_2O_5. A. Damour (*Compt. rend.* **43**, (1857) 1197). — 3. Ebendaher. C. G. W. Nylander (*Acta Lund.* **2**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1870**, 488). — 4. Aus dem Sodalith-Syenit des Julianehaab-Gebiets in Südgrönland (Kangerdluarsuk). D. 2.85. Summe mit 0.15 MgO; auch Spur K_2O. J. Lorenzen (*Medd. Grönl.* **2**, (1881); *Miner. Mag.* **5**, (1882) 49; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 609). — 5. Ebendaher. D. 2.928. Mittel aus 5 Analysen. Summe mit 0.62 K_2O. C. F. Rammelsberg (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, (1886) 497 [II]). — 6. Aus Narsarsuk. Summe mit 0.41 Nb_2O_5. Chr. Christensen bei O. B. Böggild (*Miner. groenland., Kopenhagen* **1905**, 495; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 625). [S. a. Doelter III^2, 161]. — 7. u. 8. Aus Magnet Cove, Arkansas. In rosenrotem derbem, D. 2.810. Summe einschließlich 0.43 (—)K_2O, 0.11 (0.07) MgO, 0.39 (0.29)(?) Ta_2O_5. F. A. Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 394). — Gef. 49.37 SiO_2. Moberg. — Ältere Analysen bei Trommsdorff (*Crell. Ann.* **1801**, I, 433); Gruner (*Gilb.* **13**, (1803) 497); Gieseke u. Stromeyer (*Gilb.* **63**, (1819) 379); Pfaff (*Schw.* **29**, (1820) 1). — Einen Gehalt an Ceritmetallen [s. a. beim V. der Cergruppe (S. 357)] wies zuerst Svanberg (*Pogg.* **66**, (1845) 316) nach.

Die norwegischen Arten sind im folgenden unter *Eukolit* gebracht.

Auf S. 59, Z. 3 v. u. ist einzufügen:

β) *Eukolit.* — Im wesentlichen $Na_4(Ca,Fe)_3Zr(SiO_3)_7$. — Ein Heteropolysilikat mit fünfwertigen Elementen. Groth u. Mieleitner (118). — Ist eine Abart des Eudialyt, die mit ihm in Kristallform (rhomboedrisch), prismatischer Spaltbarkeit und Härte übereinstimmt. Der Unterschied besteht in negativer Doppelbrechung. A. des Cloizeaux (*Ann. Min.* [5] **11**, (1857) 270); W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spezieller Teil*, 498). Diese zeigen alle norwegischen Vorkommen, sodaß sie nicht als Eudialyt angesprochen werden können, wie es C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl. Leipzig* **1895**, Suppl. II, 447) will. Vielleicht weicht auch das Achsenverhältnis (a : c = 1 : 2.0966) ab. Brögger. — D. 3.01, Th. Scheerer (*Pogg.* **61**, (1844) 322; **72**, (1847) 565); 3.007, A. Damour (*Compt. rend.* **43**, (1857) 1197); 3.00, 3.081, 2.908, Rammelsberg (II, 497; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 636); 3.104. P. T. Cleve bei Brögger. Lebhaft rotbraun, kastanienbraun, zuweilen bräunlich-

bis fast rosarot. Zers. Arten sind bräunlichgrau, verwitterte Oberflächen häufig bräunlichgelb. Stark pleochroitisch, gelb und tief rotbraun. Doppelbrechung schwach; $\omega = 1.6205$, $\varepsilon = 1.6178$. Brögger. $\omega = 1.622$, $\varepsilon = 1.618$. M. Lévy u. Lacroix (*Les Minér. d. Roches* **1888**, 187). Schm. vor dem Lötrohre leicht zu einem grünlichen Glase. HCl gelatiniert. Brögger. — Rammelsberg stellt die Arten mit den Analysen 4. bis 6. zum Eudialyt. — Der Eukolit von Magnet Cove (in Elaeolithsyenit) scheint nach der geringeren D. (2.6244 bis 2.6630), Härte und Durchsichtigkeit ein Zers.- oder Verwitterungs-Prod. des Eudialyt zu sein. Die gelblichbraunen Kristalle haben, wie die des Eudialyt, vorherrschende Basis. Die Spaltbarkeit nach ihr ist deutlicher. In Saline County, Arkansas, finden sich nur hochgradig verwitterte Stücke. Williams.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Na_2O	12.31	11.59	10.46	8.80	11.24	10.49	11.17	10.84
CaO	12.06	9.66	9.58	10.60	11.23	10.61	12.11	11.38
FeO	8.24	6.83	5.42	6.91	6.87	6.67	3.90	6.29
ZrO_2	14.05	14.22	14.26	15.63	14.88	15.81	12.51	15.64
SiO_2	47.85	45.70	50.47	48.90	46.83	46.54	45.15	46.77
K_2O				1.24	0.42	0.43	0.11	
MnO	1.94	2.35	3.67	0.72	2.68	2.36	3.60	2.06
Ce_2O_3	2.98	2.49	4.30	3.77	4.02	5.19	4.80	4.83
Cl		1.11	1.68	1.57	1.70	1.44	0.55	0.83
H_2O	0.94	1.83	1.57	2.57	0.82	1.77	2.11	1.54
Summe	100.37	99.24	101.41	100.71	100.69	101.31	99.85	100.18
ab % O(äq.Fl)		0.24	0.37	0.35	0.38	0.32	0.12	0.18
Rest	100.37	99.00	101.04	100.36	100.31	100.99	99.73	100.00

Das ZrO_2 bei 1. und 3. einschl. $(Nb,Ta)_2O_5$. Seine Ggw. von Rammelsberg (4. bis 6.) verneint. — 1. „Brauner Wöhlerit" aus Barkevik (Brevig). D. 3.01. Scheerer. — 2. Ebendaher. D. 3.007. Summe einschließlich 1.11 La_2O_3 u. 2.35 Ta_2O_5. Damour. — 3. Ebendaher. Nylander. — 4. Aus Brevig. D. 2.908. Rammelsberg (II). — 5. Aus Sigtesö. D. 3.081. Rammelsberg (II). — 6. Aus Arö. D. 3.00. Rammelsberg (II). — 7. Aus Skudesundsskjär bei Barkevik. D. 3.104. Summe einschließlich 0.32 Y_2O_3 u. 3.52 Nb_2O_5. Cleve. — 8. Ber. nach der Formel $2R_2O$, $3RO,ZrO_2,7SiO_2$; wenn $2R_2O = {}^3/_2Na_2O$ u. ${}^1/_2H_2O$; $3RO = {}^7/_4CaO$, ${}^3/_4MnO$, ${}^1/_4FeO$ u. ${}^1/_4Ce(OH)O$; und wenn von den $7SiO_2$ ${}^1/_{70}$ durch $ZrOCl_2$ ersetzt ist. Brögger.

γ) *Kalknatronkatapleït.* — So lies auf S. 59, Z. 3 v. u. und ergänze durch: — Eigenschaften s. unter G., b), S. 767. — Zus. von Proben vom Langesundfjord:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Na_2O	10.83	10.06	7.59	9.74	8.93	8.10
CaO	3.61	4.66	3.45	5.21	5.31	5.82
ZrO_2	29.81	29.33	40.12	32.53	31.82	32.18
SiO_2	46.83	46.52	39.78	41.56	44.20	44.07
H_2O	8.86	9.05	9.24	9.35	9.26	9.26
Insgesamt	101.02	101.51	100.18	99.41	99.74	99.60

Die Summen einschließlich: 0.45 (1), 1.40 (2) % Al_2O_3; 0.63 (1), 0.49 (2), 0.22 (5), 0.17 (6) FeO; 1.02 Al_2O_3+FeO (4). — 1. und 2. H. Sjögren (*Pogg.* **79**, (1850) 229). S. a. P. C. Weibye u. Sjögren (*Sv. Vet. Akad. Handl.* **1849**, 99). — 3. C. F. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem., Leipzig* **1875**, 677). — 4. G. Forsberg bei Brögger. — 5. und 6. Weibull bei A. Sjögren u. M. Weibull (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 269). — [S. a. die Literatur bei Brögger.]

δ) *Låvenit.* — S. unter Zr und Mn [S. 775].

Auf S. 59 ist am Schluß anzufügen:

ε) *Hjortdahlit (Guarinit).* — Hat die Formel $12CaSiO_3,4Na_2ZrO_2Fl_2,{}^2/_3Ca[(Zr,Ti,Si)O_3]_2$, Brögger; die besser auf die Zus. des Minerals vom Mte. Somma passende $3CaSiO_3,[Ca(Fl,OH)]NaZrO_3$, F. Zambonini (*Miner. Mag.* **15**, (1909) 247; *N. Jahrb. Miner.* **1910**, II, 187), oder $NaCa_3[Ca(Fl.OH)(Si,Zr)O_3]_4$. Groth u. Mieleitner (88). — Triklin-pseudorhombisch; a : b : c = 0.9927 : 1 : 0.3701. Zambonini. — Vom Langesundfjord linealförmige dünne kleine Kristalle von rhombischem Habitus, häufig wohl durch Zwillingsbildung. a : b : c = 0.99805 : 1 : 0.35369. $\alpha = 89^\circ 30' 57''$, $\beta = 90^\circ 29' 6''$, $\gamma = 90^\circ 6' 10''$. D. 3.267. Stroh-, wein-, schwefel- bis honiggelb, seltener gelblichbraun. Auf Kristallflächen Glasglanz, auf Bruchflächen fettartiger

Glanz. Schwacher Pleochroismus, c weingelb > b sehr hellgelb > a (fast gleich b) farblos. Schm. ziemlich leicht vor dem Lötrohr. — Gef. von P. T. CLEVE an gereinigtem 6.53 % Na_2O, 32.53 CaO, 21.48 ZrO_2, 5.83 Fl, 1.50 TiO_2, 31.60 SiO_2; außerdem 0.10 MgO, 0.96 MnO, 0.94 FeO, 0.34 Fe_2O_3, 0.58 H_2O; Summe 102.39, nach Abzug von 2.43 % O (äq. Fl) 99.96. W. C. BRÖGGER (*Nyt. Mag. Naturv.* **31**, (1888); *Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spez Teil*, 367). — Vom M^te. Somma, D. 3.196, nach G. T. PRIOR mit 6.13 % Na_2O, 35.80 CaO, 1.28 Fl, 30.53 SiO_2, 19.70 ZrO_2; außerdem 0.43 K_2O, 0.57 MgO, 1.56 MnO, 1.91 FeO, 1.68 Nb_2O_5, 0.21 Ta_2O_5; Summe 99.80, nach Abzug von 0.54 O für Fl_2 99.26. ZAMBONINI.

J. *Zirkonium, Silicium und Aluminium.* a) *Die Legierung.* — Zu S. 60, Ende des 1. Absatzes. — Aus ZrO_2 (natürlich)-Al-Gemisch mit Zündmasse einmal sehr flächenreiche Kristalle eines Doppelsilicids. METZGER (10). — Man schm. Zirkit mit NaFl und fügt Al zu. — Stärker kristsch. als ZrAl, mit größeren Kristallen. — Gef. 74.47 % Zr, 11.35 Si, 13.10 Al; mit 0.84 Fe Summe 99.76 (Ti nicht bestimmt). MARDEN u. RICH (I, 106).

b) *Aluminiumzirkoniumsilikat.* — Zu S. 60, Ende des 3. Absatzes. — Auch K. v. CHRUSTSCHOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **35**, (1892) 343).

Auf S. 60 ist hinter Abschnitt H. einzufügen:

K. *Zirkonium, Silicium und Titan.* a) *Zirkoniumtitanatsilikat.* — Ist meist der *Zirkelit* [S. 55 u. 880].

b) *Noch mit Natrium.* — *Lorenzenit.* — Ist $Na_2O,2(Ti,Zr)O_2,2SiO_2$ MAUZELIUS, oder $Na_2(TiO_2)Si_2O_7$, FLINK [auch bei GROTH u. MIELEITNER ohne Zr],; $Na_2(9/11Ti,2/11Zr)_2Si_2O_9$, P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 226); $Na_2Si_4O_9,Na_2(Ti,Zr)_4O_9$. F. ZAMBONINI bei C. DOELTER (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**, III², 162). — Aus Narsarsuk, Südgrönland. — Rhombische Nädelchen. a{100}, b{010}, m{110}, n{120}, x{1.12.0}, p{111}, o{231}. a : b : c = 0.6042 : 1 : 0.3592. (120) : (1̄20) = 100° 47′, (111) : (110) = 55° 13′. Deutlich spaltbar nach n. D. (in Benzol) 3.42. Härte wenig über 6. Meist bräunlich. Bei einem Typus sind die beiden Enden schwarz. Starker Diamantglanz. Auslöschung auf allen Längsflächen parallel der Längskante. Ebene der optischen Achsen parallel dem ersten Pinakoid. Optisch positiv. α (und γ) 1.7320 (1.7785) rot, 1.7431 (1.7876) gelb, 1.7580 (1.8025). 2E = 72°. Schm. vor dem Lötrohr leicht zu einer schwarzen Kugel. — Wird nur von HFl zers. — Gef. von MAUZELIUS 17.12 % Na_2O, (0.37 K_2O), 11.92 ZrO_2, 35.15 TiO_2, 34.26 SiO_2, (0.77 H_2O), Summe 99.59. R. MAUZELIUS (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 23); G. FLINK (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 671).

c) *Mit Baryum und Natrium. Natriumbaryumtitanzirkoniumsilikat.* $2Na_2O,BaO,2(Ti,Zr)O_2,10SiO_2$. — Natürlich als *Leukosphenit.* [Näheres über ihn ds. Handb. III, 1, 309, 1317.]

d) *Mit Calcium, Natrium und Fluor. Calciumsilikat-Titantitanatsilikat-Natriumfluorzirkonat.* $6CaSiO_3,Ti(TiO_3)(SiO_3),2Na_2(ZrO_2Fl_2)$. — Formel nach BRÖGGER. — *Rosenbuschit.* — Vielleicht $2NaFl,\overset{II}{R}_3ZrSi_4O_{13}$. C. F. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem., 2. Auflage, 2. Ergänz., Leipzig* **1895**, 453). Im wesentlichen Natriumcalciummetasilikat, in dem Na und Ca wahrscheinlich zum kleinen Teil durch Ti als Base, Si teilweise durch Ti und Zr, O durch Fl vertreten sind. GROTH u. MIELEITNER (107). Ist $Na_2Ca_3ZrSi_4O_{14}$. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 180). — Radialstrahlige Massen. Monosymmetrisch. a : b : c = 1.1687 : 1 : 0.9776. β = 78° 13′. Kristallographisch ähnlich dem Wollastonit und Pektolith. D. 3.30, nach P. T. CLEVE 3.135, BRÖGGER, also Vol. das 0.48fache der Vol. der einzelnen Körper. SASLAWSKY. Härte 5 bis 6. Hell orangegrau. Optische Achsenebene senkrecht zur symmetrischen (bei Epidot und Wollastonit parallel). Schm. leicht vor dem Lötrohr und färbt dabei die Flamme intensiv gelb. Gibt im Kolben kein H_2O ab. HCl zers. leicht. — V. mit Wöhlerit zu Skudesundsskär bei Barkevik, selten an mehreren Schären bei Barkevik, auf Bratholmen und auf Ober-Arö. — Gef. von P. T. CLEVE als Mittel aus zwei Analysen 10.04 % Na_2O, 25.12 CaO, 22.09 $ZrOFl_2$ (aus 18.69 u. 20.10 ZrO_2), 7.22 TiO_2, 31.44 SiO_2, außerdem 1.62 MnO, 1.07 Fe_2O_3, 0.33 $(La,Ce,Di)_2O_3$(?), 0.67 ZrO_2, Summe 99.60, nach Einsetzung von 1.28 CaO für 1.62 MnO und 0.31 CaO für 1.07 Fe_2O_3: 99.27 (ber. 9.89, 26.74, 22.99, 8.49, 31.89). W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 254; *Z. Kryst.* **16**, (1890), *Spez. Teil,* 378).

Zirkonium und Chrom.

Diesen Abschnitt auf S. 60 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumchrom.* — Im wesentlichen. — Aluminothermisch aus natürlichem ZrO_2 und — 1. Cr_2O_3 mit Zündmasse (aus BaO_2, $KClO_3$ und Al), — 2. $K_2Cr_2O_7$. In beiden Fällen heftige Rk. Nach (1) ohne Zündmasse schlecht geschm. blasiges Zr-armes Prod. Nach (2) am besten 130 g ZrO_2- und 110 g $K_2Cr_2O_7$-Al-Gemisch. Ausbeute 40% der ber. — Nach (2) stahlgrau, stellenweise mit Anlauffarben des Zr; sehr dicht (glänzend weißer Bruch); ziemlich spröde; ritzt Glas. — Gef. nach (1), unter Verw. von 300 g ZrO_2- und 125 g Cr_2O_3-Al-Gemisch mit 100 g Zündmasse, 23.77 (24.10)% Zr, 57.30 (56.99) Cr; außerdem 8.72 (8.33) Si, 6.54 (6.73) Fe, 3.27 (3.31) Al u. a.; nach (2) 13.37 (13.24) Zr, 59.63 (60.14) Cr; 11.20 (11.02) Si, 7.40 (7.52) Fe, 5.37 (5.69) Al u. a. K. Metzger (*Über Zirkon- u. W-Legier.*, *Dissert.*, *München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 20).

B. *Zirkoniumchromate.* B[1]. *Basisch.* Auch *Zirkonylchromate.* a) *Von verschiedener Zusammensetzung.* — α) Das blaßgrüne Gemenge von $Zr(OH)_4$ und $Cr(OH)_3$ wird beim Erhitzen in O auf 460° unter 12 Atm. Druck bräunlichgelb und weist dann 1.9% wirksamen O auf. J. Milbauer (*Chem. Z.* **40**, (1916) 587).

β) Die Lsg. von $Zr(OH)_4$ in übsch. wss. CrO_3 läßt beim Kochen einen gelben Nd. fallen. Ein ähnlicher entsteht aus $ZrCl_4$ und $K_2Cr_2O_7$. — Gef. in dem über H_2SO_4 getrockneten 41.24% Zr, 16.38 Cr. Ch. Palmer (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 378).

γ) CrO_3 im Übsch. fällt aus $ZrOCl_2$ ein gelbweißes amorphes Pulver (mehr oder weniger basisches Chromat). Langes Waschen mit W. zers. vollständig, HCl allmählich. Unl. in wss. CrO_3. Weibull (I, 62). Dem Nd. haftet stets Cl′ an. Venable u. Giles (654). — Zr-Lsgg. geben mit Dichromaten (auch Chromaten oder CrO_3) leicht orangegelbe Flocken mit (durch Dichromat) 61% bis 66% ZrO_2 und 20 bis 19 CrO_3; swl. in verd. Säuren; W. zieht CrO_3 aus. Haber. Die Schlüsse konnten nicht bestätigt werden. Venable u. Giles.

b) $3ZrO_2,CrO_3,xH_2O$. α) *Mit 5 Mol. H_2O. Oder* $2Zr(OH)_4,Zr(OH)_2.CrO_4$. — Man versetzt sd. verd. Zr-Salzlsg. mit einem geringen Übsch. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., filtriert, wäscht zweimal mit sd. W. und trocknet bei 120°. — Beim Glühen wasserfrei. — Gef. 66.30 (65.68, 65.80)% ZrO_2, 17.68 (18.36, 18.05) CrO_3, 20.65 H_2O (ber. 65.95, 17.93, 20.45 (H_2O)). P. Krishnamurti u. B. B. Dey (*Z. anorg. Chem.* **158**, (1926) 96).

β) *Mit 10 Mol. H_2O oder* $2ZrO(OH)_2,ZrO.CrO_4,8H_2O$. — Man löst $Zr(OH)_4$, bei dessen Darst. der Gebrauch von h. W. vermieden wurde, und das mit W. zu einer Paste angemacht ist, in h. verd. CrO_3-Lsg., verd. weiter, kocht, wäscht 8 mal mit je 1 l W. und trocknet auf porösem Porzellan an der Luft. — Gelber körniger Nd. Beim Erhitzen auf 100° bis 110° bräunlichgelb unter ständiger langsamer, aber unvollständiger Abgabe von H_2O. Dann wl. in HCl. Wasserfrei bei 200°. F. P. Venable u. L. V. Giles (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1654).

	Berechnet	Venable u. Giles. Gefunden I			II
ZrO_2	58.54	56.82	57.44	57.34	57.15
CrO_3	15.35	14.91	14.86	15.09	15.11
H_2O	27.64	28.00	28.40	27.09	27.35

I und II von 2 Darstt.

c) $2ZrO_2,CrO_3,3H_2O$. *Oder* $Zr(OH)_4,Zr(OH)_2CrO_4$. — Man versetzt eine Lsg. von 2 g $Zr(NO_3)_4$ in 200 ccm W. mit 30 ccm gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lsg., salzt mit $NaC_2H_3O_2$ aus, filtriert, wäscht zweimal mit 10 ccm W. und trocknet 4 bis 5 Stdn. bei 120°. — Beim Glühen wasserfrei. — Gef. 61.92 (61.52, 61.89)%

ZrO_2, 25.27 (24.85, 24.82) CrO_3, 19.55 (18.90, —) H_2O (ber. 61.44 25.05, 19.54). KRISHNAMURTI u. DEY (96).

d) $3ZrO_2,2CrO_3,4H_2O$. *Oder* $Zr(OH)_4,2Zr(OH)_2CrO_4$. — Man versetzt eine Lsg. von 2 g $ZrOCl_2$ in 30 ccm W. mit 25 ccm gesättigter $K_2Cr_2O_7$-Lsg., läßt einige Stdn. stehen, saugt ab, trocknet auf Ton über H_2SO_4, pulvert und erhitzt auf 110°. — Beim Glühen wasserfrei. Beim Waschen mit sd. W. nimmt der Gehalt an Cr ab, bis 8 Zr auf 1 Cr kommen. KRISHNAMURTI u. DEY (97). — Gef. 57.65% ZrO_2, 31.20 CrO_3, 19.20 H_2O (ber. 57.50, 31.26, 18.76). KRISHNAMURTI u. DEY (95, 97).

e) $Zr(OH)_2CrO_4$ [?]. — Fällt nicht aus den wss. Lsgg. Besteht wahrscheinlich nicht. KRISHNAMURTI u. DEY (94).

B². *Normal.* $Zr(CrO_4)_2$ [?]. — Aus wss. Lsg. nicht zu erhalten. Besteht wahrscheinlich nicht. KRISHNAMURTI u. DEY (94).

Zirkonium und Wolfram.

Der Abschnitt auf S. 60/61 ist anzuordnen:

A. *Zirkoniumwolfram.* — Im Wesentlichen. — 1. Aus den gepulverten Bestandteilen durch Pressen und Erhitzen Legierungen mit bis 25% Zr. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 225). — 2. Aus ZrO_2 durch Red. mit H unter Druck (15 Atm.) in Ggw. von Wolfram. H. VON WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 215). — 3. Aus 200 g ZrO_2 (natürlich) -Al-Gemisch, 80 g W und 100 g Zündmasse. Ausbeute 34%. Mit weniger Zündmasse ist die Rk. zu träge, mit mehr können Legierungen mit mehr als 54% W erhalten werden. METZGER (39). — 4. Aus 100 g ZrO_2-Al-Gemisch, 80 g WO_3-Al-Gemisch und 25 g Zündmasse. WO_3 muß vorher geglüht werden, weil sonst die Rk. zu heftig wird. Ausbeute 40%, auch beim Mengenverhältnis 200 : 100 : 50. METZGER (35). — 5. Man scheidet aus $ZrCl_4$-Dämpfen durch H bei 1500° Zr auf W-Draht ab [wie S. 656], und legiert in H oder Ar bei 2600°. COMP. DES LAMPES (*Franz. P.* 602627, 26. 8. 1925) (Priorität 30. 8. 1924). Ein Eutektikum entsteht anscheinend, wenn die W-Seele bei Belastung mit zu hoher Stromstärke durchschm. J. H. DE BOER u. J. D. FAST (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 6). — Gef. nach (3) 33.12% Zr, 54.00 W, außerdem 6.48 Fe, 3.88 Al, 2.80 Si; nach (4) 20.12 (20.64) Zr, 58.24 (58.67) W, 8.96 (9.02) Al, 8.51 (8.83) Fe, 1.87 (2.03) Si. METZGER.

B. *Zirkoniumwolframat* und *Zirkoniumwolframsäuren.* a) *Zirkoniumwolframat.* — Amorph durch Fällen von Zr-Salzlsg. mit Na_2WO_4. Krist. aus Schmelzen nicht zu erhalten [vgl. ZrO_2, S. 689]. HALLOPEAU (II, 134).

b) *Die Säuren.* — Von KULKA (32) als *Zirkoniumwolframate* bezeichnet. — Lasse nun den 5. Absatz auf S. 60 folgen und füge an:

c) *Die Salze.* — Die 10-Wolframate sind viel unbeständiger als die Silico-10-Wolframate. HNO_3, H_2SO_4 und HCl zers. die Lsgg. sofort unter Fällung gelber Wolframsäure. H_3PO_4 oder Essigsäure bildet langsam gelatinöses Zirkoniumphosphat oder -acetat. NH_3 fällt aus dem NH_4-Salz ziemlich schnell $Zr(OH)_4$, das sich nicht oder kaum wieder löst, wenn man das überschüssige NH_3 fortkocht. [Unterschied von den Silicowolframaten.] Deshalb ist auch das normale Salz durch Zusatz von NH_3 zur Lsg. von $Zr(OH)_4$ im Parawolframat nicht zu erhalten. Auch KOH fällt $Zr(OH)_4$. Die meisten Metallsalze ($BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)$, $AgC_2H_3O_2$, $HgNO_3$) fällen unl. Ndd. Das Na-Salz kann durch

Lösen von $Zr(OH)_4$ in Natriumparawolframat nicht dargestellt werden. L. A. HALLOPEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 132 [II]).

C. *Ammoniumzirkoniumwolframat.* — Zu S. 60, vor Z. 2 v. u. — [Etwas mehr Angaben und etwas andere Analysenzahlen bei HALLOPEAU (II, 131)].

D. *Wolframzirkoniumchlorid* (?). — Beim Erhitzen von WCl_6 mit dem etwas schwerer flüchtigen $ZrCl_4$ backt dieses zusammen und nimmt keine Spur W auf. PAJKULL (I, 23).

E. *Zirkoniumchloridwolframat.* *Basisch.* $2ZrO_2,ZrCl_4,2Zr(WO_4)_2$. — Aus Natriumwolframat und $ZrCl_4$. — Nd. Wl. in Säuren. S. TANATAR u. E. KUROWSKI (*J. russ. phys. Ges.* **41**, 813; *C.-B.* **1909**, II, 1839).

F. *Kaliumzirkoniumwolframate.* — Nun folgen die Angaben auf S. 60 unten und S. 61 oben. — S. a. HALLOPEAU (II, 918).

G. *Natriumzirkoniumwolframat (?).* — Konnte aus der Schmelze von ZrO_2 oder $ZrOCl_2$ und WO_3 in Na_2WO_4 auch bei langem starken Weißglühen nicht dargestellt werden. A. G. HÖGBOM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **41**, (1884) Nr. 5, 122). — Ist wie $Na_4Th(WO_4)_4$ [S. 182] nicht zu erhalten. Vielmehr krist. ZrO_2 [s. dieses, S. 689]. [Vgl. a. vorher unter B, a).] HALLOPEAU (II, 134).

Zirkonium und Molybdän.

A. *Zirkoniummolybdänsäure.* — Von KULKA (27) als *Zirkoniummolybdat* bezeichnet. — $ZrO_2,2MoO_3,xH_2O$. — So lies auf S. 61, Z. 2 im Abschnitt A. und fahre fort: — a) *Mit nicht angegebenem H_2O-Gehalt.* — [Im C.-B. wasserfrei.] — Aus Ammoniummolybdat und $ZrCl_4$. — Bläuliches Pulver. L. in verd. Säuren; wl. in org. Mitteln. TANATAR u. KUROWSKI.

b) *Mit* 21 *Mol.* H_2O. — Nun folgen die Angaben von S. 61.

Auf S. 61 füge unter Abschnitt C. folgendes an:

D. *Zirkonium-Molybdän-Wolfram-Silicium-Aluminium.* — Die Legierung *Cooperite* des ZIRCONIUM ALLOYS SYND. soll Schnelldrehstahl um das 9- bis 10fache an Leistung übertreffen. (*Chem. Ztg.* **45**, (1921) 511).

Auf S. 61 füge vor „Zirkonium und Vanadin" ein:

Zirkonium und Uran.

Uran(4)-Zirkoniumsulfat. — *Mischkristalle.* — Langsames Verdunsten einer $U(SO_4)_2,4H_2O$ und $Zr(SO_4)_2,4H_2O$ enthaltenden Lsg. bei 30° über H_2SO_4 ergibt fünf Fraktionen mit allmählich von 0.8 auf 10.4% steigenden Mengen U-Salz, eine 6. mit 50.1% und in der 7. bis 9. bis 65.6. Höhere Gehalte sind wegen Oxd. des U nicht zu erzielen, wohl aber durch Zugeben von etwas A. zur Lsg. und weiteres Eindunsten. Dies liefert eine Fraktion mit 79.9% (hellgrün) und eine weitere mit 89.7% (tiefer grün). L. FERNANDES (*Atti dei Linc.* [6] **2**, (1925) 182).

Zirkonium und Vanadium.

B. *Zirkoniumchloridvanadat.* *Basisch.* $xZrO_2,yZrCl_4,zZr_3(VO_4)_4$. — So lies auf S. 61, Z. 5 v. u. — [„B." auf S. 61 wird „C."] — Aus Natriumvanadat und $ZrCl_4$. — Gelbes Pulver. L. in Säuren. — Gef. 67.0% ZrO_2, 25.03 V_2O_5. TANATAR u. KUROWSKI.

Zirkonium und Mangan.

Diesen Abschnitt auf S. 60/61 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniummangan.* — Im wesentlichen. — 1. Aus den Bestandteilen oder durch Red. von Oxyd-Gemischen mit C. Mn kann teilweise oder völlig durch Ca oder B ersetzt, B_2O_3 zugefügt werden. Fe, Pb oder sehr wenig C kann zugegen sein. Fr. M. Becket für Electro Metall. Co. (*Am. P.* 1553020, 22. 5. 1922). — 2. Aluminothermisch aus ZrO_2 (natürlich) und MnO_2 (Braunstein) unter Zusatz von Zündmasse. Ohne diese schlechte Ergebnisse. Die Legierung schm. nur einigermaßen gut, wenn man mindestens anderthalbmal soviel MnO_2-Al wie ZrO_2-Al-Gemisch nimmt und den Braunstein vorher auf etwa 175° erhitzt. Mit 200 g ZrO_2-Al, 150 g Mn_3O_4-Al und 50 g Zündmasse geschm. sehr spröder König, Ausbeute 37%. Für Zr-arme Legierungen wird die Ausgangs-M. zweckmäßig gepreßt [s. unter Zr, Mn, Al]. Metzger (27). — 3. Aus 260 g ZrO_2-Al- und 180 g $KMnO_4$-Al-Gemisch. Ausbeute 60%. Bei 360 g $KMnO_4$-Al-Gemisch Explosion. Metzger (25). — 4. Aus O-Verbb. des Zr und MnS nach der allgemeinen Darst. [S. 665]. Mc Kee für Donaldson. — Nach (3) [mit ziemlich viel Zr] sehr hart, glasritzend [Eigenschaften nach (2) unter Zr, Mn, Al], ungemein spröde. Die Stückchen in der Schlacke oft goldgelb angelaufen. Warme HCl zers. leicht und vollständig. Metzger. Mit Fe wird ein wesentlich mehr Zr enthaltender Stahl als unter Verw. von Zr-Si gewonnen. Beckett. — Gef. nach (3) 33.81 (34.01)% Zr, 45.96 (45.88) Mn; außerdem 8.18 (7.79) Si, 7.09 (6.84) Al, 3.24 (3.52) Fe, 1.22 (0.99) Ca, Summe 99.50 (99.03). Metzger (26).

B. *Manganzirkoniumfluoride.* — Nun folgen die Angaben unter a) auf S. 61 unten und b) auf S. 62 oben.

C. *Zirkonium-Mangan-Aluminium.* — S. a. unter A. — Aus 100 g ZrO_2-Al-, 150 g MnO_2-Al-Gemisch und 25 g Zündmasse, die unter 12 Atm. gepreßt sind, in ZrO_2 (natürlich) eingebettet. Rk. explosionsartig. Ausbeute 25%. — Wenig hart, sodaß die Legierung Glas nicht ritzt und am Schmirgelstein leicht ohne Funkensprühen abgeschliffen werden kann. Nur durch HFl aufzuschließen. — Gef. 5.42 (5.61)% Zr, 80.30 (80.15 Mn), 7.33 (7.31) Al, außerdem 4.38 (4.76) Fe [und wohl etwas Si]. Metzger (29).

D. *Calciummangansilikat-Natriumfluozirkonat.* — Im wesentlichen. — *Låvenit.* — Ist nach W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spez. Teil*, 339, 347 [IV]) im wesentlichen $6(Ca,Mn)Si_2O_6, 4Na_2ZrO_2Fl_2, 2^1/_2ZrSi_2O_6, 3Na_2H_2(Ti,Zr)O_3$; nach P. Groth u. K. Mieleitner (*Miner. Tab., München-Berlin* **1921**, 108) ein manganhaltiger Pektolith $[NaCaH(SiO_3)_2]$, in dem H durch [ZrO.Fl] ersetzt ist. — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.0963 : 1 : 0.7151; β = 110° 17½′ Hellgelb (zum Teil kein ursprüngliches Mineral) oder hessonitgelb, D. 3.51; bzw. dunkelrot- bis schwarzbraun, D. 3.547. Härte 6. Brögger (IV). Aus der Serra de Tinguà (Brasilien) D. 3.526. P. Graeff (*N. Jahrb. Miner.* **1887**, II, 246). Ziemlich vollkommen spaltbar nach {100}. Sehr starke negative Doppelbrechung; starker Pleochroismus (dunkle Abart). Brögger (IV). [Vgl. a. Brögger (*Z. Kryst.* **2**, (1878) 275; *Geol. Fören.* **7**, (1885) 598; **9**, (1887) 252).] — In Phonolithen der Haute Loire. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, 15; *C.-B.* **1891** I, 986). — Gef. in gereinigtem dunklen Material aus Klein-Arö, Langesundfjord, von P. T. Cleve 11.23% Na_2O, 6.93 CaO, 7.30 MnO, 28.90 ZrO_2, 3.82 Fl, 2.00 TiO_2, 29.17 SiO_2, 0.65 H_2O; außerdem 3.02 FeO, 0.78 Fe_2O_3, 4.13 $(Nb,Ta)_2O_5$, 3.08 unl. Zirkon; Summe 101.01, nach Abzug von 1.60% O (äq. Fl) 99.41. Brögger (IV). [Ältere, weniger zuverlässige Analysen in der älteren Literatur.]

E. *Zirkonium-Mangan-Silicium-Aluminium.* — S. unter A. und C.

Zirkonium und Arsen.

A. *Zirkonium-* oder *Zirkonylarsenate.* A[1]. *Allgemeines.* — So lies auf S. 62, Z. 1 dieses Abschnittes und fahre fort: — 1. Durch Einw. von H_3AsO_4 auf $Zr(OH_4)$-Gel entsteht [vgl. S. 699] zunächst die Adsorptionsverb., die bald,

namentlich bei steigender Konz. und Temp., in das Salz übergeht. Entsprechend entsteht ein Arsenit nicht. E. Wedekind u. H. Wilke (*Koll. Z.* **34**, (1924) 88). — 2. Na_2HAsO_4 fällt aus HCl-Lsg. $Zr_3(AsO_4)_4$, aq., aus HNO_3-Lsg. $ZrO.HAsO_4$, aq. Unl. in verd. Säuren, l. in konz. H_2SO_4. L. Moser u. R. Lessnig (*Monatsh.* **45**, (1924) 326, 325). Der durch Ammoniumarsenat in schwach saurer Lsg. entstehende Nd. ist unl. in NH_3 (Gegensatz von Fe). R. Lessnig (*Z. anal. Chem.* **67**, (1925/26) 344).

A². *Einzelne Verbindungen.* a) $2ZrO_2,As_2O_5,xH_2O$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. *Bzw. Zirkonylarsenat.* $ZrO.HAsO_4$. — Als [ZrO]-Verb. von Kulka sowie von Moser u. Lessnig betrachtet. — 1. Aus γ) bei 100° bis 110°. Kulka (25). — 2. Man tropft zu sd. stark salpetersaurer $Zr(NO_3)_4$-Lsg. (auf 0.2 g ZrO_2 50 ccm verd. (1 : 3) HNO_3) Na_2HAsO_4 (20 g in 100 ccm W.) in geringem Übsch., erhält 10 Min. im Kochen, läßt auf dem Wssb. absitzen und wäscht durch Dekantieren mit verd. HNO_3, dann mit h. W. auf dem Filter. — Nd. wesentlich dichter als nach b); neigt weniger zur Hydrolyse. [Die Formel entspricht wohl der schwach geglühten Verb. P.] Moser u. Lessnig (326, 328).

β) *Mit* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man fällt $Zr(SO_4)_2$ mit Na_2HAsO_4, wäscht mit HCl-haltigem W. und trocknet bei 100°. — Weißer voluminöser Nd. Unl. in HCl. Paijkull (I, 28).

γ) *Mit* 30 *Mol.* H_2O. *Bezw.* $2ZrO.HAsO_4,29H_2O$. — Man versetzt $Zr(SO_4)_2$-Lsg. in der Kälte mit wss. As_2O_5, saugt ab, wäscht mit h. W., bis das Filtrat H_2SO_4-frei ist und trocknet auf Ton. — Weiße hornartige durchscheinende Masse. Gibt bei 100° bis 110° 29 Mol. H_2O (gef. 51.56%) ab. — L. in h. konz. H_2SO_4. Swl. in verd. und konz. HCl, auch beim Kochen, zu $ZrOCl_2$. — Gef. 23.93% ZrO_2, 22.55 As_2O_5 (ber. 24.12, 22.66). Kulka (24).

b) $3ZrO_2,2As_2O_5,5H_2O$. *Oder* $(ZrO.H_2)_3(AsO_4)_4,2H_2O$. — So lies auf S. 62 im Anfange des Absatzes A, b) und lasse diesen mit folgender Abänderung und Ergänzung folgen: — Statt $ZrOFl_2$ lies $ZrOCl_2$. — H_2SO_4 1 : 1 zers. vollständig. Weibull (I, 52). — Bei der kolloiden Beschaffenheit der Verb. wechselt der H_2O-Gehalt. Moser u. Lessnig.

Zu S. 62, Z. 2 im Abschnitt A, b). — Man tropft zu sd. salzsaurer $ZrCl_4$-Lsg. so lange Na_2HAsO_4, wie noch ein Nd. entsteht, wäscht h. durch Dekantieren, dann auf dem Filter und trocknet bei 100°. Moser n. Lessnig.

c) ZrO_2,As_2O_5, aq. — So lies auf S. 62 nach Z. 5 v. u. und fahre fort: — Man gibt zu der mit 50 ccm konz. HCl versetzten Lsg. von 70 g $ZrOCl_2$ in 200 ccm W. so lange (etwa 200 ccm) 30%ige H_3AsO_4-Lsg., bis kein Nd. mehr entsteht, filtriert und wäscht mit h. W. Cl-frei. — Nicht kristsch. Swl. in konz. und verd. HCl. KOH wirkt kaum auf eine Paste ein. — Gef. $ZrO_2 : AsO_4 = 122.6 : 239.5$. Wedekind u. Wilke (92).

Auf Seite 63 füge nach dem 1. Absatz ein:

E. *Fluorarsenzirkoniumsäure.* — Wie die komplexe Fl-P-Verb. [S. 743]. van Arkel u. de Boer (196).

F. *Zirkoniumphenylarsonat.* — Keine Formel. — Kurzes Kochen von saurer $ZrOCl_2$-Lsg. mit Phenylarsonsäure (10%ig); Waschen mit 1%ig. HCl. — Unl. in 1 bis 50%ig. HCl, in 10%ig. H_2SO_4; etwas l. in 20%ig. H_2SO_4. A. C. Rice, H. C. Fogg u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 896, 899).

Zirkonium und Antimon.

Diesen Abschnitt auf S. 63 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumantimon (?).* — Sb verflüchtigt sich, ehe es sich mit Zr legieren kann. COOPER (224).

B. *Zirkoniumantimonat.* — Es folgen die Angaben von S. 63.

C. *Fluorantimonzirkoniumsäure.* — Wie die komplexe Fl-P-Verb. [S. 743]. VAN ARKEL u. DE BOER (196).

Zirkonium und Zink.

Diesen Abschnitt auf S. 63 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumzink (?).* — Zn verflüchtigt sich vor dem Vereinigen mit Zr. COOPER (224).

B. *Zinkmetazirkonat.* $ZnZrO_3$. — Aus 1 Mol. ZnO und 1 Mol. ZrO_2 bei geringem Zusammenbacken in kleiner Menge. Die Rk. beginnt bei 980° und verbraucht bei 1000° je 3.6 Mol.-% ZnO und ZrO_2. H. KALSING bei G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 75, 77, 88). Luminesziert mit Nd als Sensibilisator beim Erregen mit Kathodenstrahlen. D. G. ENGLE u. B. S. HOPKINS (*J. Opt. Soc. Amer.* **11**, (1925) 599; *C.-B.* **1926**, I, 2297).

C. *Zinkzirkoniumfluoride.* — Die Angaben auf S. 63 und:

a) $ZnZrFl_6,6H_2O$. — Zu S. 63, letzte Zeile im 4. Absatz v. u. — D. 2.255; Densitätszahl 62. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **4**, (1885) 242).

Auf S. 64 ist nach dem 3. Absatz einzufügen:

Zirkonium und Zinn.

A. *Zirkoniumzinn.* — Durch Schm. der Bestandteile und durch Zufügen von Sn bei der aluminothermischen Darst. des Zr aus ZrO_2 [S. 653] nicht zu erhalten. MARDEN u. RICH (I, 106). — Man erhitzt Stäbe, die aus in der Leere scharf getrocknetem Zr-Pulver unter starkem Druck gepreßt sind, in Umhüllung mit Sn-Pulver oder Stäbe aus dem Gemisch in der Leere auf 1500°. — Mit 75% Sn sehr weich. Alle Legierungen schm. sehr hoch und geben das Sn bei 2000° ab. Funkenzündend (pyrophor) von 40 bis 50% Zr ab, bei 70 bis 80% fast wie Ce-Fe. H. S. COOPER für KEMET LABORATORIES CO. INC. (*Am. P.* 1562540, 27. 6. 1922); COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 222).

B. *Zirkonium-Zinn-Mangan.* — Die Legierungen haben vor Zr-Sn keinen Vorteil. COOPER (223).

C. *Zirkonium-Zinn-Antimon.* — Wie B. COOPER.

Zirkonium und Thallium.

Diesen Abschnitt auf S. 64 lies folgendermaßen:

A. *Thalliumzirkoniumsulfate.* A[1]. *Allgemeines.* — 100 ccm mit Tl_2SO_4 gesättigte 20%ige H_2SO_4 löst bei 0° 6.2 dg ZrO_2, 10° 6.2, 20° 6.5, 30° 7.2, 40° 8.5, 50° 11.5, 60° 15.7, 70° 20.2, 80° 24.5, 90° 28.8, 100° 32.0. L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 5).

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) $Tl_2Zr_2(SO_4)_5,8H_2O$. — Aus den Lsgg. der Bestandteile über H_2SO_4 unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck. — Gef. 34.1% Tl, 14.6 Zr, 39.4 SO_4, 11.5 H_2O (ber. 33.7, 14.8, 39.6, 11.9). FERNANDES (4).

b) $Tl_4Zr(SO_4)_4, 4H_2O$. — Wie a). — Gef. 59.6% Tl, 6.35 Zr, 28.5 SO_4, 5.0 H_2O (ber. 59.9, 6.65, 28.5, 5.0). FERNANDES.

c) $Tl_{14}Zr_2(SO_4)_{11}$. — Bei langsamem Krist. in der Kälte. — Gef. 69.1% Tl, 4.31 Zr, 25.5 SO_4 (ber. 69.7, 4.39, 25.8). FERNANDES.

B. *Thalliumzirkoniumfluoride.* — Nun folgen die Angaben von S. 64.

Zirkonium und Blei.

Auf S. 65, nach Z. 1 v. o. lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumblei.* — Legierungen (auch mit Pb, Mn, und Si) lassen sich herstellen. COOPER (224). — Durch Schm. der Bestandteile sowie durch Zufügen von Pb bei der aluminothermischen Darst. von Zr aus ZrO_2 [S. 653] nicht zu erhalten. MARDEN u. RICH (I, 106).

B. *Bleimetazirkonat.* $PbZrO_3$. — Aus 1 Mol. PbO und 1 Mol. ZrO_2 bei 750° in geringer Menge. Die Rk. beginnt bei 700° und verbraucht bei 750° 2.4 Mol.-% PbO und 2.3% ZrO_2. H. KALSING bei G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 75, 77, 88). Bei derselben Temp. meßbares Verdampfen von PbO. D. BALAREW (*Z. anorg. Chem.* **160**, (1927) 95).

C. *Bleizirkoniumfluorid.* — Zu S. 65, Z. 3 v. o. — HFl, die durch $PbCO_3$ gereinigt ist, löst weitere Mengen ohne Rückstand reichlich. Bei vollkommener Neutralisation fällt die Verb. vollständig aus der Lsg. aus. Die noch saure Lsg. scheidet bei der Elektrolyse auf Pt-Kathode weißes zusammenhängendes Pb ab. F. FISCHER u. K. THILLE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 310).

Zirkonium und Eisen.

Diesen Abschnitt auf S. 65 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumeisen* und *-stahl.* — Auch mit anderen Stahllegierungsmetallen.

a) *Darstellung.* — 1. Fl. schwedisches Fe nimmt in der Leere schließlich 1% Zr auf. E. WEDEKIND u. S. J. LEWIS (*Ann.* **371**, (1909) 380). [Einw. des Zr auf die Verunreinigungen des techn. Fe s. S. 667, 779.] — 2. Man verschm. ZrO_2 oder $ZrSiO_4$ (mit oder ohne Flußmittel) über dem Schmp. des Fe mit soviel Fe, daß der Übsch. den O und das SiO_2 des Erzes aufnimmt. R. H. Mc KEE (*Am. P.* 1401265/7, 17. 1. und 28. 2. 1919, 29. 3. 1921). — 3. Verschm. von Stahl mit Zr-Si, H. C. SICARD (*Am. P.* 1374038, 23. 7. 1920), mit Zr-Mn-Si [S. 779]. BECKET. — 4. Red. der gemischten Oxyde durch C. Erhitzen el. oder mit der C_2H_2-O-Flamme in Tiegeln. Durch Ggw. von wenig TiO_2 günstig beeinflußt. So Legierungen mit 40 bis 90% Zr. J. L. BROWN (*Am. P.* 1151160; *Eng. Min. J.* **100**, (1915) 639; *Chem. Met. Engng.* **13**, (1915) 924; *Z. angew. Chem.* **29**, (1916) II, 150); RARE METALS RED. Co. (*D. R.-P.* 335887, 15. 1. 1920). — 5. Red. der gemischten Oxyde durch Al, ohne oder mit Zündmasse. Aus 1 kg ZrO_2 und 0.3 bis 0.4 kg Al unter Zusatz von 1.8, 1 und 0.5 kg FeO_3 + Al Legierungen mit 32, 21, 52% Zr (Rest im wesentlichen Fe). L. WEISS (Vers. mit NEUMANN) (*Z. anorg. Chem.* **65**, (1909) 225). Aus 1 kg ZrO_2 mit 300 g Al-Grieß durch 1, 1.8, 0.5 kg Eisenthermit mit etwa 30% Ausbeute eisenartig aussehende, meist gelb angelaufene und gut durchgeschm. Klumpen mit 21.16, 31.12, 52.34% Zr und 76.91, 68.23, 46.39 Fe (Summe 98.07, 99.35, 88.73). Mit Zündmasse wesentlich höhere Ausbeuten bei ziemlich schnellem Abbrennen und gutem Fließen der Schlacken. K. METZGER (*Über Zirkon- u. W-Legier., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 19). Aluminothermisch mit 60 bis 90% Zr, J. B. GRENAGLE (*Am. P.* 1248648, 7.12. 1915); mit 35 bis 90%, L. BRADFORD (*Birmingh. Met. Soc.*, 14. 3. 1918; *Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 684); mit 30, 70, 73.5 und 81.9% Zr. Die Zr-reichen Legierungen werden so nur in schwacher Ausbeute erhalten und sind unbefriedigend zu trennen. Die Ausbeute läßt sich vielleicht durch Arbeiten in größerem Maßstabe und Zufügen von Flußmitteln steigern. MARDEN u. RICH (I, 107). Erhitzen el. oder mit der C_2H_2-O-Flamme. BROWN; RARE METALS RED. Co. Man preßt ein Gemenge von ZrO_2 und Fe_2O_3 mit feinem Al-Pulver und entzündet die Form-

inge durch eine Gebläseflamme. A. PACZ für GEN. ELECTRIC Co. (*Am. P.* 1562041, 26. 9. 1918; *Engl. P.* 139247, 3. 1. 1919). Zr-Stähle mit andern Beimengungen: R. W. STIMSON (*Engl. P.* 247876, 6. 11. 1924; *C.-B.* **1926**, I, 3431).

b) *Eigenschaften.* — Zr bildet mit Stahl keine feste Lsg. G. K. BURGESS bei H. S. FOOTE (*Chem. Met. Engng.* **25**, (1921) 790). — Legierungen mit 40, [60, GRENAGLE] bis 90% Zr haben Metallglanz, nehmen silber- oder stahlartige Politur an, sind hämmerbar und duktil, oxd. sich nicht und widerstehen Chemikalien. (*Eng. Min. J.* **105**, (1918) 330); GRENAGLE. Hämmer- und Dehnbarkeit fehlen. Mehrere Legierungen ritzen Glas und sind spröde, mehr mit wachsendem Zr-Gehalt. Sehr oxydationsbeständig. MARDEN u. RICH. — Gewöhnlicher Stahl (0.9% C) erlangt durch 0.15% Zr (als Zr-Si oder Zr-Fe-Si mit 35% Zr zugesetzt) nach Ablöschen von 825° in W. und Ziehen bei 412° etwa die phys. Eigenschaften hochwertigen Ni-Cr-Stahls. Brinell-Härte 407. Stahl mit 0.3% S wird durch 0.43% Zr walzbar, ohne zu reißen. Zr verbessert die Eigenschaften einiger Legierungsstähle und ermöglicht zuweilen Ersparnis an dem anderen Legierungsmetall. F. M. BECKET (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 267; *Ir. Age* **111**, (1923) 1322). Nach Wärmebehandlung zeigen solche Stähle Zugfestigkeiten, die sich stark denen der Legierungsstähle nähern, besonders bei der Walztemp. von 300° bis 400°. A. L. FEILD (*Met. Ind. Lond.* **23**, (1923) 197). Stahl mit 0.15% Zr, 1.5 Mn, 0.5 W, 0.4 Cr, 0.25 Mo, 0.05 V hat mehr als 300 Brinellhärte und ist sehr duktil. FR. M. BECKET u. A. L. FEILD für ELECTRO METALLURGICAL Co. *Am. P.* 1550490, 5. 1. 1925).

B. *Zirkonium, Eisen und Kohlenstoff.* B[1]. *Zirkonium-* und *Zirkonylferrocyanide.* — Gleich hier hinter füge auf S. 65, Z. 1 im 2. Absatz an:

a) *Allgemeines.* — Wegen schneller Hydrolyse der Lsgg. ist weder $ZrFe(CN)_6$ noch das normale Zirkonylferrocyanid $(ZrO)_2Fe(CN)_6$ darstellbar, sondern es sind nur *basische Zirkonylferrocyanide* bekannt. F. P. VENABLE u. E. O. MOEHLMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1706). — Darauf lies:

b) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Lasse den 2. Absatz von S. 65 folgen und ergänze ihn durch: — HORNBERGER (*Ann.* 181, (1876) 232). — Das aus $Zr(SO_4)_2$ und $K_4Fe(CN)_6$ gefällte, mit k. W. gewaschene und eine Woche [über H_2SO_4?] im luftverd. Raume getrocknete hat 29.29 (29.12)% Zr, 11.00 (11.58) Fe (ber. für $(ZrO)_2Fe(CN)_6,10H_2O$ 29.69, 9.29); das aus $ZrOCl_2$ erhaltene nach zweitägigem Stehen im Vakuum 19.04 Zr, 7.03 Fe (ber. für $(ZrO)_2Fe(CN)_6,26H_2O$ 20.09, 6.28). WEIBULL (I, 41).

c) $9ZrO(OH)_2,2[(ZrO)_2Fe(CN)_6]$. — Aus $ZrOCl_2$-Lsg., die durch Kochen vollständig hydrolysiert ist, und $K_4Fe(CN)_6$. — Gef. ZrO : $Fe(CN)_6$ = 3.42 (3.33) (ber. 3.27). VENABLE u. MOEHLMANN (1706).

d) $3ZrO(OH)_2,4[(ZrO)_2Fe(CN)_6]$. — Wie e) bei anderer Konz. [2 g in 100 ccm?]. — Gef. ZrO : $Fe(CN)_6$ = 1.39 (1.41) (ber. 1.39). VENABLE u. MOEHLMANN (1706).

e) $ZrO(OH)_2,(ZrO)_2Fe(CN)_6$. — Aus 0.1 mol.-Lsgg. von frisch bereitetem $ZrOCl_2,8H_2O$ [oder 0.8 g in 100 ccm?] und von $K_4Fe(CN)_6$. — Weißer flockiger oder milchiger Nd. Die Farbe ändert sich in einiger Zeit nicht unter k. ausgekochtem W., wird aber an der Luft über Gelb blau und bläulich-grün. L. in konz. H_2SO_4 unter Zers., ohne diese, wenn die Verb. vorher mit W. zu einer Paste angemacht und die Lsg. auf 1/4 verd. wird; unl. in von vornherein so verd. H_2SO_4. NH_3 in möglichst kleinem Überschuß fällt reines $Zr(OH)_4$. — Gef. ZrO : $Fe(CN)_6$ = 1.57 (1.54) (ber. 1.51). VENABLE u. MOEHLMANN (1705).

B[2]. *Zirkonium-* und *Zirkonylferricyanide.* — Gleich hier hinter füge auf S. 65, Z. 1 im 3. Absatz an:

a) *Allgemeines.* — Bisher sind nur *basische Zirkonylferricyanide* erhalten worden. VENABLE u. MOEHLMANN (1706).

b) *Verschiedenes.* — Es folgt der 3. Absatz von S. 65, wobei H. ROSE (*Pogg.* **48**, (1846) 575) zu lesen ist, und dann: — 0.2 mol. und konzentrierte Lsgg. von $ZrOCl_2$ oder $ZrO.SO_4$ und $K_3Fe(CN)_6$ geben, auch bei Überschuß eines der Salze, keinen Nd. Beim Abdunsten im Exsikkator krist. nur $K_3Fe(CN)_6$, während der Rest eine grüne bis blaue amorphe M. bildet, die fast schwarz wird. Wird die verd. Lsg. von $ZrOCl_2$ vor der Fällung gekocht, so entstehen stark basische Ndd., wie c). VENABLE u. MOEHLMANN (1706).

c) $21ZrO(OH)_2,2(ZrO)_3[Fe(CN)_6]_2$. — Man kocht die Lsg. von 2 oder 4 g $ZrOCl_2.8H_2O$ in 100 ccm W. 30 Min., kühlt, fällt mit möglichst wenig übsch. $K_3Fe(CN)_6$ und wäscht durch Dekantieren mit etwa 3 l W. — Hellgelber flockiger Nd., der beim Trocknen grün, blau und fast schwarz wird. H_2SO_4 löst leichter und bei etwas stärkerer Verd. als B[1], e). Die Lsg. ist einige Tage beständig (Unterschied von B[1], e)). — Gef. $ZrO(OH)_2 : (ZrO)_3[Fe(CN)_6]_2 = 6.762$, 6.815, 6.812, 6.847 (ber. 6.791). VENABLE u. MOEHLMANN (1706).

C. *Zirkonium-Eisen-Aluminium.* — Aus natürlichem ZrO_2 allein aluminothermisch. METZGER (8). [Siehe Darst. von Zr, S. 653.] — Wenig Zr verfeinert das Gefüge einer 19.5 % Al enthaltenden Fe-Legierung. CALORIZING CORP. OF AMERICA (*Engl. P.* 184840, 19. 4. 1921). Schm. $NaHSO_4$ schließt nicht auf, HCl und Königswasser kaum, HFl völlig. METZGER (10).

D. *Zirkonium, Eisen und Titan.* a) *Legierungen.* — Wenig Ti verbessert Zirkoniumeisen [s. dessen Darst. 4.]. BROWN; RARE METALS RED. Co.

b) *Eisenzirkoniumtitanat.* — Natürlich als *Mengit* [S. 55].

c) *Calciumeisentitanatzirkonat.* — Im wesentlichen. — Natürlich als *Zirkelit*, der aber immer Th enthält. [S. unter Th, Zr.]

E. *Zirkonium, Eisen und Silicium.* a) *Legierungen.* — Man schm. Zirkit, Eisenpulver und Flußspat im el. Bogenofen und fügt Al zu. Unter nicht sehr guter Ausbeute Legierung mit etwa 20 % Zr, 70 Fe, 10 Si, sehr wenig C. — Hart und brüchig. MARDEN u. RICH (I, 107). Brauchbar zur Einführung von Zr in Stahl. F. M. BECKET für ELECTRO METALLURG. Co. (*Engl. P.* 202279, 16. 6. 1923); A. L. FEILD (*Met. Ind. Lond.* **23**, (1923) 197).

b) *Eisenzirkoniumsilikate (?)* — Über eisenhaltige Zirkoniumsilikatmineralien s. S. 765.]

c) *Natriumcalciumeisen(2)-zirkoniumsilikate* oder *-silikatzirkonate.* — Natürlich als *Eudialyt* und *Eukolit* [s. a. S. 59, 768 und 769]. — *Eudialyt* ist $Na_4(Ca,Fe)_3Zr(SiO_3)_7$ oder $Na_2O,2(Ca,Fe)O.6(Si,Zr)O_2$ oder (aus Narsarsuk, blutrot, nach Violett geneigt, lebhaft glänzend, D. 2.91) nach G. FLINK (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 662) $Na_{13}(Ca,Fe)_6(Si,Zr)_{20}O_{52}Cl$. — Messungen im Vergleich mit älteren bei N. VON KOKSCHAROW (*Verh. russ. miner. Ges.* [2] **14**, 205; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 439).

d) *Zirkonium-Eisen-Silicium-Titan-Aluminium.* — In Amerika werden Legierungen des Fe mit 35 % Zr, 10 Si, 4 bis 5 Ti und 3 Al aluminothermisch erzeugt. GARÇON (192).

F. *Zirkonium-Eisen-Chrom.* — Auch mit Si und Al. — S. unter Zr-Cr [S. 772].

G. *Zirkonium-Eisen-Wolfram.* — Auch mit Si und Al. — S. unter Zr-W [S. 773].

H. *Zirkonium-Eisen-Mangan.* a) *Mit Silicium und Aluminium.* — S. die Legierungen A. und C. unter Zr-Mn [S. 775].

b) *Mit Wolfram.* — Im wesentlichen. — Aus 300 g ZrO_2 (natürlich)-Al-Gemisch, 100 g Wolframit-Al-Gemisch, 100 g Zündmasse (aus BaO_2,$KClO_3$

und Al). Bei 200:150:50 und 200:100:50 Ausbeute 50%. Bei weniger als 100 g Zündmasse auf 400 g ZrO_2-Al-Gemisch mißlingt die Red. — Grauweiß im Bruch. Äußerst dicht und hart. Ritzt Glas leicht. — Ll. in verd. HCl. Aus der dunkelbraunen Lsg. fällt nach Verd. mit W. ein grünblauer Nd., der vor dem Gebläse gelb wird. Sein Filtrat ist von noch gel. WO_3 gelb. — Gef. 36.21 (36.45)% Zr, 12.18 (12.22) Fe, 16.02 (15.87) Mn, 23.27 (23.19) W; außerdem 7.31 (6.82) Al, 3.12 (3.35) Si. K. METZGER (*Über Zirkon- u. W-Legier., Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1910**, 33).

Zirkonium und Nickel.

Diesen Abschnitt auf S. 65 ordne an:

A. *Zirkoniumnickel.* — 1. Eintragen von Zr im Entstehungszustande in geschm. Nickel. N. PETINOT (*Am. P.* 1387663, 18. 8. 1919). — 2. Aus den Oxyden aluminothermisch. H. S. COOPER (*Am. P.* 1221769; *Met. Chem. Engng.* **16**, (1917) 660 [I]). Mit 50% Zr nur bei etwa 1700° zu erhalten. COOPER (II). Aus 100 g ZrO_2 (natürlich)-Al- und 100 g NiO-Al-Gemisch. NiO durch Glühen von $NiCO_3$; grünes reagiert nicht. Ausbeute 46 g (40%) in viel Schlacke. Bei 45 g NiO-Al-Gemisch keine Rk. METZGER (41). — 3. Aus 100 g ZrO_2-Al- und 150 g NiO-Al-Gemisch mit 30 g Zündmasse ($KClO_3$-haltig). Ausbeute 22 g. Sehr heftige Rk. METZGER (40). — Nach (3) stahlgrau, rötlich angelaufen; Bruch sehr dicht; sehr hart, ritzt Glas. HCl löst unvollständig; ll. in Königswasser. METZGER (40). Bis 20% Zr gut zu bearbeiten, bis 30% dehnbar, bei 50% hart und spröde. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 224 [II]). Zr macht Ni (auch Co) härter und zäher. Die Legierungen haben hohen el. Widerstand. Bei 1150° wird ein oxydischer Schutzüberzug gebildet. Säuren und Alkalien greifen nicht an. Die Legierungen mit 2 bis 10% Zr lassen die B. einer feinen Schneide zu. 8 bis 15% Zr erniedrigen den Schmp. unter den des Ni (1400°) und vergrößern den el. Widerstand. 16 bis 30% Zr erhöhen die Härte beträchtlich. Wachsende Mengen Zr erniedrigen Schmp. und Zugstärke, heben Schmied-, Walz- und Ziehbarkeit auf. Aber die Legierungen können gegossen werden. COOPER (I). — Legierungen mit 2 bis 30% Zr, in denen Ni zum Teil oder völlig durch Co ersetzt sein kann, sind gußfähig, stahlhart; verbrennen nicht beim Gebrauch als Schnellschneidwerkzeuge, oxd. nicht bei hoher Temp.; widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien. COOPER Co. (*D. R.-P.* (344172, 31. 10. 1917, Prior. 30. 10. 1916). — Gef. nach (2) 7.66% Zr, 70.90 Ni, außerdem 9.78 Al, 7.32 Fe, 4.99 Si, 0.34 Ca; nach (3) 17.57 Zr, 69.35 Ni, außerdem 1.54 Fe, 8.62 Si, 3.59 Al. METZGER.

B. *Nickelzirkoniumfluoride.* a) $NiZrFl_6,6H_2O$. — Zu S. 65, Z. 2 v. u. im 4. Absatz. — D. 2.227. Densitätszahl 62. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, (1885) 242).

b) $Ni_2ZrFl_8,12H_2O$. — Wie A, b) auf S. 65.

C. *Kaliumnickelzirkoniumfluorid.* — Wie B. auf S. 65.

D. *Zirkonium-Nickel-Silicium-Aluminium.* — S. Analyse nach Darst. 3. unter A. — Aluminothermisch nach COOPER (*Am. P.* 1221769 (1916); 1277046 (1918); 1278304 (1918)) aus 132 g schwarzem NiO, 72 g Zirkit und 64 g Al (0.06 mm Korn) durch Zünden des mit etwas BaO_2 bestreuten Gemenges mit Mg-Band. Ziemlich langsame Rk. Gute Ausbeute an einer Legierung mit [in Klammern die von COOPER für seine Legierung angegebenen Zahlen] 6.39 (6.84)% Zr, 79.74 (81.00) Ni, 5.56 (3.80) Si, 8.31 (8.36) Al. — Skleroskop-Härte etwa 40. MARDEN u. RICH (I, 107). — Legie-

rung aus überwiegend Ni mit 0.15 bis 15 oder 0.5 bis 20% Zr und 1 bis 20% Si + Al: H. S. Cooper für The General Alloys Co. (*Am. P.* 1278304, 23. 2. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 740). Eine Legierung aus Ni mit 0.5 bis 2% Zr und 2 bis 8 Si + Al ist für schnell schneidende Werkzeuge geeignet. H. S. Cooper für Zircon Tool & Alloy Corp. (*Am. P.* 1350359; *Chem. Met. Engng.* **23**, (1920) 588).

E. *Zirkonium-Nickel-Wolfram-Silicium-Aluminium.* — Eine gegen chem. Einflüsse beständige Legierung besteht aus mehr als 50% Ni, 1 bis 25 Zr, 1 bis 12 Al, 1 bis 10 Si und unter 25 W, wobei die Menge Zr + Al + Si größer als W, Si + Al größer als Zr ist. H. S. Cooper für The General Alloys Co. (*Am. P.* 1277046, 17. 4. 1918; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 705).

F. *Zirkonium-Nickel-Molybdän.* a) *Allein.* — Mo erhöht den Schmp. von Zirkoniumnickel beträchtlich. Die Legierungen brauchen vor der Verw. nicht durch Anlassen gehärtet zu werden. Sie nehmen einen schönen luftbeständigen Glanz an. Alkalien oder k. verd. Säuren oder k. konz. HCl, H_2SO_4 oder sd. Säuren des S greifen nicht an. Cooper (I).

b) *Mit Wolfram, Silicium und Aluminium.* — Ni mit 15% Zr, sowie mit Mo, W, Si und Al wird als *Cooperit* hergestellt. Es soll dem Schnelldrehstahl mehrfach überlegen sein. (*Eng.*, 10. 12. 1920; *Z. Met.* **13**, (1921) 292).

G. *Zirkonium-Nickel-Mangan-Silicium.* — In einer Legierung aus Ni (z. B. 96 bis 97%), Mn (2 bis 2.5), Si (0.75 bis 1.25) soll Zr (0.75 bis 1.25) die Rk. zwischen Brennstoff und Luft in Explosionsmaschinen mit Funkenzündung begünstigen. O. C. Rhode für Champion Spark Plug Co. (*Am. P.* 1529277, 24. 8. 1923).

H. *Zirkonium-Nickel-Eisen.* a) *Im wesentlichen allein.* — Panzerbleche aus Ni-Zr-Stahl von 10 mm Dicke haben gegen Infanteriegeschosse denselben Widerstand wie solche aus Ni-Mo-Stahl von 13 mm und aus Chromstahl von 16 mm. Die besten Ergebnisse hat ein Stahl mit 0.42% C, 1 Mn, 1.5 Si, 3 Ni, 0.34 Zr geliefert. (*Chem. Ztg.* **43**, (1919) 911; *Metalltechn.* **46**, (1920) 11).

b) *Mit Silicium und Aluminium.* b¹) *Allein.* — S. a. die Analysen nach Darst. 2. unter A. — Ein Zusatz von 0.5 bis 2% Zr zu Ni-Stahl genügt, um ihm besondere Zähigkeit und Härte zu geben, wenn gleichzeitig mindestens 8% Al + Si zugegen sind und die Menge jedes dieser beiden Bestandteile nicht unter 2 und nicht über 8% beträgt. G. L. Kelley u. A. H. Miller für The Midvale Steel Co. (*Am. P.* 1258227, 26. 6. 1917; *Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 248).

b²) *Außerdem mit Wolfram.* — Legierung mit 2 bis 18% Zr, 70 bis 90 Ni, 2 bis 6 Fe, 0.5 bis 10 Al, 2 bis 8 Si, 0.5 bis 10 W, 0.1 bis 0.3 Mn, 0.1 bis 0.5 C: G. L. Kelley u. F. B. Myers (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 854). Ein ausgezeichneter Werkzeugstahl wird durch Zusatz von 1 bis 15% Zr zu Stahl mit 10% Al und 2 bis 3% Si erhalten. Vorteilhaft wird noch ein Metall der Cr-Gruppe (z. B. W) beigefügt. Die Legierungen schm. bei niederer Temp. und erfordern keine Wärmebehandlung. H. S. Cooper für General Alloys Co. (*Am. P.* 1278304; *Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 248).

Auf S. 66 ist vor „Zirkonium und Kupfer" einzufügen:

Zirkonium und Kobalt.

A. *Zirkoniumkobalt.* — Darst. und Eigenschaften wie Zr-Ni [S. 781]. Cooper; Cooper Co.

B. *Kobaltzirkonat (?).* — CoO reagiert mit ZrO_2 bei 1100° bis 1300° nicht. J. A. Hedvall (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 318).

C. *Zirkonium-Kobalt-Chrom.* — Eigenschaften: E. Haynes (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **1913**, 249).

D. *Zirkonium-Kobalt-Nickel.* a) *Allein.* — S. bei Zr-Ni [S. 781]. COOPER Co.

b) *Mit Eisen* und *Chrom.* — Ein Co, Ni, Cr und 2 bis 40% Zr enthaltender Stahl ist als selbsthärtender Werkzeugstahl vorgeschlagen worden. L. BRADFORD (*Birmingham Met. Soc.*, 14. 3. 1918; *Chem. Met. Engng.* **19**, (1918) 684).

Zirkonium und Kupfer.

Diesen Abschnitt auf S. 66 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumkupfer.* — 1. Bei etwa 1500° löst sich Zr in Kupfer. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 224). In el. geschm. Cu wird die gleiche Menge Zr eingetragen. Die messinggelbe, braun angelaufene Legierung, die weniger hart als nach 2. ist, enthält neben 92.33 (93.36) % Cu nur 1.13 (1.34) Zr, außer Verunreinigungen. METZGER (51). — 2. Aus dem Gemenge gleicher Teile ZrO_2 und CuO, das auf 1 Mol. ZrO_2 2 At. C, auf 1 Mol. CuO 1 At. C enthält, durch el. Widerstandserhitzung. Man erhält gelbes Metall mit 93.58% Cu und 2.01 Zr neben weißlich-gelbem, spröderm mit 83.21 Cu und 12.03 Zr (beide außerdem mit Verunreinigungen). METZGER (53). — 3. Aus 200 g ZrO_2 (natürlich)-Al-Gemisch und 67 g Cu mit 75 g Zündmasse. Verschieden gefärbte Metallstückchen in der Schlacke, wahrscheinlich Zr-reiche und -arme Legierungen. Bronzene Legierungen wohl auch unter Verw. von mehr ZrO_2 und Zündmasse. METZGER (46). — 4. Aus 100 g ZrO_2-Al-, 246 g Cu-Al-Gemisch und 25 g Zündmasse. Ausbeute 60%. METZGER (44). [S. a. unter Zr, Cu, Al und Zr, Cu, Fe, Si, Al.] — 5. Ein Gemenge von K_2ZrFl_6, $CuCl_2$ und CaC_2 wird in einen glühenden Tiegel [oder eins von K_2ZrFl_6 mit CaC_2 in geschm. Cu?] eingetragen. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 446). — Zr [wohl wenig, P.] ändert die Farbe von Cu wenig, erhöht die Härte. COOPER. Nach (4) messinggelb, auf dem Bruch aschgrau und grob kristsch.; sehr hart, ritzt Glas leicht. Verd. HNO_3 löst Cu vollständig, bei höchstens 2% Zr auch beigemengtes Zr-Fe, Zr-Si, Zr-Al. METZGER (44). — Gef. nach (4) 12.82% Zr, 81.51 Cu; außerdem 1.76 Fe, 3.07 Si, 0.20 Al, Summe 99.36. METZGER (45).

B. *Kupfer(2)-zirkonat (?).* — Es folgt Abschnitt A. von S. 66.

C. *Kupfer(1)-zirkoniumthiosulfat.* $Cu_2Zr(S_2O_3)_3,30H_2O$. — Aus dem Gemisch der für sich mit $Na_2S_2O_3$ gesättigten Lsgg. von $CuSO_4$ und l. Zr-Salz durch A. — Gef. 11.11% Cu, 8.96 Zr, 31.61 S_2O_3, 50.12 H_2O (ber. 11.62, 8.28, 30.74, 49.40). G. CANNERI u. L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 451).

D. *Kupfer(2)-zirkoniumfluoride.* — Es folgen Abschnitt B, a) und B, b) von S. 66.

E. *Zirkonium-Kupfer-Aluminium.* — Im wesentlichen. — Aus 260 g ZrO_2 (natürlich)-Al- und 369 g CuO-Al-Gemisch. Ausbeute 110 g. Bei Verw. von Zündmasse gehen mehr Zr, Fe und Si, weniger Al in die Legierung. [S. unter F.] — Außerordentlich hart. — Gef. 3.44% Zr, 77.91 Cu, 12.13 Al; außerdem 3.22 Fe, 2.84 Si; Summe 99.54. METZGER (46).

F. *Zirkonium-Kupfer-Eisen-Silicium-Aluminium.* — Aus 100 g ZrO_2 (natürlich)-Al- und 123 g CuO-Al-Gemisch mit 25 g Zündmasse. Schnelles Abbrennen. Ausbeute 70 g. — Blau schillernd. So spröde, daß Zerfall schon beim Anfassen. — Gef. 41.97 (41.47)% Zr, 38.21 (38.66) Cu, 7.35 (7.99) Fe, 5.68 (5.21) Si, 7.44 (7.02) Al, 0.19 (0.21) Ca, Summe 100.74 (100.56). METZGER (43).

Auf S. 67 lies oben:

Zirkonium und Silber.

Zirkoniumsilber. — Durch Zusammenschm. von regulinischem Zr mit Ag nicht zu erhalten. Setzt man bei der aluminothermischen Darst. von Zr aus ZrO_2

[S. 653] Ag zu, so entstehen Legierungen mit 10 bis 20% Ag, die beim Behandeln mit Säuren fein verteilte kubische Kriställchen geben. MARDEN u. RICH (I, 106). — Beim Red. von K_2ZrFl_6 mit Ag (unvollständig) legiert sich Zr mit Ag. MARDEN u. RICH (I, 99).

Zirkonium und Gold.

Auf S. 67 lies unter diesem Absatz zunächst:

A. *Zirkoniumgold.* — Zr hat eine große Verwandtschaft zu Au (und den übrigen Edelmetallen). A. L. KEEPART (*Engl. P.* 5504, 15. 4. 1887; *Chem. Ztg.* **12**, (1888) 1144). — Strohfarbig; brüchig. H. S. COOPER (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 224). — Wird die polierte Fläche einer Legierung mit 0.2% Zr je 7 Stdn. dreimal in fast sd. Königswasser (1 T. HNO_3 : 1 T. HCl) getaucht, so erscheint sie u. Mk. völlig von großen Prismen durchsetzt [Abbildung im Original]. Die Legierung ist völlig aus Körnern aufgebaut. In der inneren Paste erscheinen bei „sekundärem Krist." regellose kleine Kristalle. Die Verfestigung zwischen beiden Bestandteilen ist gewöhnlich nicht kristsch. Behandelt man darauf mit H_2SO_4, D. 1.84, bei 200° bis 250°, poliert wieder und ätzt wieder mit Königswasser, so tritt keine Änderung auf. W. C. ROBERTS-AUSTEN u. F. OSMOND (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1143). — Erhitzen mit der O-H-Flamme entfernt das Zr fast völlig. COOPER. Sd. HNO_3, D. 1.33, und sd. HCl greifen die Legierungen mit 0.2% Zr in 5 Min. nicht an; H_2SO_4, D. 1.84, bei 200° bis 250° bei wiederholter Behandlung etwas. ROBERTS-AUSTEN u. OSMOND (1141).

Zirkonium und Quecksilber.

A. *Zirkonium-Amalgam (?).* — Zu S. 67, Z. 2 v. o. — Hg läßt sich mit amorphem und regulinischem Zr nicht legieren. MARDEN u. RICH (I, 106).

Zu S. 67, Ende des 1. Absatzes. — Die Abscheidung des Zr an Hg auf diese Weise ist sehr unwahrscheinlich. Es handelt sich wohl nicht um Zr, sondern um Fe. W. KETTENBEIL (*Studien über elektrol. Amalg.-B., Dissert., Göttingen* **1903**; *Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 214). Elektrol. man mit Hg-Kathode eine Lsg. mit 0.25 Mol. $Zr(SO_4)_2$, 0.25 Mol. Weinsäure und 3 Mol. NaOH in 1 l mit 5.7 Volt und 0.2 Amp. bei Zimmertemp., so wird nur Na-Amalgam gebildet. R. KREMANN (*Monatsh.* **34**, (1913) 1001).

B. *Zirkonium, Quecksilber, Kohlenstoff und Chlor.* — Zu S. 67, Ende des 2. Absatzes. — Verf. zur Darst. s. S. 30.

Zirkonium und Platin.

Am Ende von S. 67 füge an:

C. *Zirkonylplatocyanid (?).* — Setzt man $Zr(SO_4)_2$ mit $BaPt(CN)_4$ um und konz. das Filtrat im luftverd. Raum, so erhält man an den Rändern der Kristallisierschale eine gelbweiße, am Boden eine dunkel fleischfarbene M. Das amorphe Salz wird durch W. in ZrO_2,aq. und $H_2Pt(CN)_4$ zers. WEIBULL (I, 42).

D. *Zirkoniumplatin mit anderen Metallen.* — Chem. widerstandsfähige Legierungen haben bis zu 20% Zr, bis zu 60% Pt-Metalle, Au oder Ag, bis zu 20% Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr einzeln oder gemeinsam. W. GUERTLER (*D. R.-P.* 373725, 20. 12. 1919).

Zwischen S. 67 und 68 ist einzufügen:

HAFNIUM.

(Element 72; Celtium?)

Zusammenfassende und häufig erwähnte Arbeiten:

HEVESY, G. v. *Danske Vidensk. Medd.* **6**, (1925), Nr. 7 [I]. — *Das Element Hafnium*, Berlin 1927. [II.]

HEVESY, G. v., u. V. THAL JANTZEN. *J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 3218 [I]; *Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 113 [II]; **136**, (1924) 387 [III].

ROSE, H. *Das Hafnium*, Braunschweig 1926.

[NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN wird im folgenden abgekürzt in: GLOEILAMP.]

I. Namen und Geschichte. — Der Name ist von der Stadt der Entdeckung Hafnia = Kopenhagen abgeleitet. — N. BOHR erwähnte in seinem Nobel-Vortrag im Dezember 1922, daß es, im Einklang mit seiner Theorie, COSTER und v. HEVESY gelungen sei, das Element mit der Ordnungszahl 72 in Mineralien und Salzen des Zr als dessen ständigen Begleiter röntgenspektroskopisch nachzuweisen. COSTER u. v. HEVESY teilten Anfang Januar 1923 die Entdeckung mit (Nat. 111, 79). Schon früher hatte G. URBAIN (*Compt. rend.* **152**, (1911) 141) in den Mutterlaugen von Gadoliniterden (beim Fraktionieren von Lu-Präparaten) bogenspektroskopisch ein neues Element gef., das er *Celtium* (Ct) nannte. Diesem teilte A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **174**, (1922) 1347) nach röntgenographischen Unterss. auf Grund zweier sehr schwacher L_{α_1}- und L_{β_1}-Linien, die H. G. J. MOSELEY (*Nat.* **94**, (1914) 353) nicht hatte finden können, die Ordnungszahl 72 zu. Ein solches Element kann aber nach D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Nat.* **111**, (1923) 78, 462) nach den Elektronenbahnen nicht dreiwertig, wie die seltenen Erdmetalle, sondern muß vierwertig, wie Zr, sein und muß Diamagnetismus statt des von URBAIN für Ct gef. Paramagnetismus aufweisen. Die dem Ct zugeschriebenen Spektrallinien gehören nach H. M. HANSEN u. S. WERNER (*Nat.* **111**, (1923) 322, 461) tatsächlich dem Lutetium (Cassiopeium) mit der Ordnungszahl 71 an. Auch sind die von D. COSTER (*Chem. Weekbl* **20**, (1923) 122), sowie von D. COSTER u. G. v. HEVESY (I; *Naturw.* **11**, (1923) 133) gef. Hf-Linien in reinem Zr nicht sichtbar. Im übrigen hatte schon BACHEM (*Dissert.*, *Bonn* **1910**) im Spektrum des Zr schwache Linien entdeckt, die nach HANSEN u. WERNER dem Hf zukommen, und F. KIRCHHOFF (*Z. physik. Chem.* **94**, (1920) 257; *Physikal. Z.* **21**, (1921) 711; *Oest. Chem. Ztg.* **26**, (1923) 119) das Element 72 als Homologes des Zr angenommen. Trotz ihrer anfänglichen Irrtümer glauben G. URBAIN (*Compt. rend.* **176**, (1923) 469; *Chemistry Ind.* **42**, (1923) 764; vgl. a. 784) sowie G. URBAIN A. DAUVILLIER (*Nat.* **111**, (1923) 218) die Priorität der Entdeckung des Elements 72 für sich beanspruchen und ihm den Namen Celtium beilegen zu dürfen. Ihnen schließt sich B. BRAUNER (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 884) an. Und nach F. ZAMBONINI (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 45) zwingt die Tatsache, daß ZrO_2 gewöhnlich 0.01 bis 0.1% des Elements 72 enthält, noch nicht zu dem Schluß, daß es dem Zr chem. homolog sei, weil z. B. auch die Molybdate der dreiwertigen seltenen Erdelemente isomorph seien mit denen der vier- und zweiwertigen Elemente Th, Ca, Sr, Ba, Pb. Dagegen weist H. S. KING (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 328; *Nat.* **112**, (1923) 9) darauf hin, daß die von URBAIN angegebenen chem. Eigenschaften des Ct nicht mit den theoretischen Ableitungen aus dessen At.-Struktur übereinstimmen. Und die DEUTSCHE ATOMGEW.-KOMMISSION (*Ber.* **57**, (1924) V) entscheidet sich für die Bezeichnung Hafnium und dafür, daß COSTER u. v. HEVESY die Entdecker des Elements 72 seien.

Ein neues Element vermutete [s. dazu HEVESY (I, 131)] SVANBERG (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1835**, Nr. 3, 34; *Pogg.* **65**, (1845) 317) in der Ytterde des Eudialyts. Dieses *Norium* wollte SJÖGREN (*Pogg.* **87**, (1852) 465) auch im Katapleït gef. haben. *Jargonium* glaubte, worauf T. L. WALKER (*Nat.* **112**, (1923) 831) von neuem hinweist, SORBY (*Chem. N.* **19**, (1869) 121) zunächst in Zirkonen bis zu 10 % gef. und FORBES (*Chem. N.* **19**, (1869) 277) als Chlorid isoliert zu haben. Nach COCHRAN (1872) lag nur Zr vor. [Siehe hierzu und über *Nigrium* S. 381.] Das von OGAWA (*Chem. N.* **98**, (1908) 261) im Thorianit angenommene Silikat des Nipponiums ist nach v. HEVESY (I, 143) das des mit 2 % Hf verunreinigten Zr. A. SCOTT (*J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 311) [vgl. a. T. E. THORPE (*Nat.* **111**, (1923) 252)] mutmaßte zuerst, daß in titanhaltigem neuseeländischem Eisensande das Oxyd eines neuen Elements (*Oceanium*) vorhanden sein könne, kam aber (*J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 881; *Nat.* **111**, (1923) 598) bald davon ab, in Übereinstimmung mit C. J. SMITHELLS u. F. S. GOUCHER (*Nat.* **111**, (1923) 397).

II. Vorkommen. A. *Allgemeines.* — Von Zr-Verbb., die zur Best. des At.-Gew. benutzt wurden, enthielt [zweifelhafte Werte fortgelassen] das $Zr(SO_4)_2$ und $Zr(SeO_4)_2$ von WEIBULL gegen 2 % Hf, das $ZrCl_4$ von VENABLE u. BELL 0.7 bis 1 %, das $ZrOCl_2,3H_2O$ von VENABLE 1 %, das K_2ZrFl_6 von MARIGNAC 0.5 %. G. v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*Nat.* **123**, (1924) 384; *Naturw.* **12**, (1924) 729); HEVESY (I, 117; II, 42); auch bei HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLEZ (296). — Käufliche Zr-Salze haben 0.5 bis 5 % Hf, G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1511), H. M. HANSEN u. S. WERNER (*Naturw.* **12**, (1924) 528), aus großen Mengen Fergusonit und Euxenit dargestellte 5 bis 6 %, obgleich sich in den Mineralien röntgenspektroskopisch kein Hf nachweisen ließ. K_2ZrFl_6 aus Eudialyt zeigte nur 0.6 % Hf, teils wegen des kleinen Hf-Gehalts des Minerals, teils, weil beim Krist. des K_2ZrFl_6 sich Hf in der Mutterlauge anreicherte. HEVESY u. JANTZEN (II, 116). [S. a. S. 648.]

Der Gehalt der *Erd*kruste an Hf wird auf 1/100000 bis 1/300000 geschätzt. D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Nat.* **111**, (1923) 252); HEVESY u. JANTZEN (I, 3223; II, 118). Die geochem. Verteilung ist wie beim Zr [S. 648]; typisch lithophil. GOLDSCHMIDT. Saure Gesteine mit viel U und Th enthalten ziemlich viel Hf. In solchen von nephelinischem und syenitischem Ursprung (basische Krist.) ist $HfO_2 : ZrO_2$ im Mittel 0.015, von granitischem (sauere Krist.) 0.04. [Analysen im Original.] HEVESY u. JANTZEN (*Chem. N.* **130**, (1925) 179); HEVESY (I, 26). In verschiedenen Zr-haltigen Mineralien einige Hundertteile Element 72, weil sie im K-Absorptionsspektrum eine schwache, aber deutliche Bande bei 0.1905 Å. zeigen. M. DE BROGLIE u. J. CABRERA (*Compt. rend.* **176**, (1923) 423). Zr-Mineralien enthalten 5 bis 10 % Hf, D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Nat.* **111**, (1923) 182), 1 bis 20 %, meist gegen 5 %. Polymignit mit 20 % Zr wies kein Hf auf. G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1511). Hf fehlt in Th- und Ti Mineralien, HEVESY (I, 34), in typischen Mineralien der seltenen Erden, die kein Zr enthalten. Es kommt nur in Mineralien mit reichlichen Mengen Zr vor. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. 5, 20). Die meisten Zr-Mineralien haben 1 Hf auf 30 Zr. G. v. HEVESY u. V. Th. JANTZEN (*Chem. N.* **128**, (1923) 341). Die oxydischen, also die an Zr reichsten, sind im allgemeinen am ärmsten an Hf, wesentlich reicher die zers. Zirkone mit größeren Mengen seltener Erden oder von Th, Nb, Ta usw. (Alvit, Cyrtolith, Naëgit). Ein Alvit enthielt über 15 % HfO_2, also über 1/3 der Gesamtmenge Zr + Hf. HEVESY u. JANTZEN (II, 116). [S. a. deren Angaben, sowie die von GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN, ferner URBAIN auf S. 648.] [Über die Art der Best. s. S. 797.]

B. *Einzelne Mineralien.* — Gehalt an HfO_2 in Hundertteilen: [„vgl." bezieht sich auf die sonstige Analyse des Minerals. Die älteren Bestt. von HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1512) sowie HEVESY u. JANTZEN (I, 3219; II, 113; III, 387) sind nach HEVESY (Privatmitteilung) durch die angegebenen neueren mit niedrigeren Zahlen zu ersetzen.]

Alvit. — Mit beträchtlichen Mengen, GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN [S. 648]; 4.66, S. BEDR-CHAN (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 304); von Kragerö [vgl. HÖNIGSCHMID] 4.6. HEVESY (I, 21; II, 38).

Baddeleyit. — Aus Brasilien [vgl. BLAKE u. SMITH (*Miner. Mag.* **17**, (1907) 378)] 1.2. HEVESY (I, 18; II, 38).

Cyrtolith. — Von New York 5.5. HEVESY u. JANTZEN (I, 3220, II, 114).

Elpidit. — Von Narsarsuk [vgl. G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 330)] 0.2. HEVESY (I, 21; II, 38).

Eudialyt. — Von Grönland [vgl. LORENZEN (*Miner. Mag.* **5**, (1882) 63); BÖGGILD (*Miner. Groenl.* 498)] 0.2; aus Rußland 0.1. HEVESY (I, 21; II, 38).

Eukolit. — Aus Norwegen [vgl. RAMMELSBERG (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, (1886) 500)] 0.7, HEVESY u. JANTZEN (I, 3221; II, 114) [?]; aus Barkevik [vgl. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 504) 0.2. HEVESY (I, 22; II, 38).

Favas. — S. Zirkonfavas.

Hyacinth. — Von Espouilly (Le Puy) 1.8; Vicenza 1.8. HEVESY u. JANTZEN (I, 3220; II, 114)[?].

Katapleït. — Aus Grönland [vgl. FLINK (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 102)] 0.2, HEVESY u. JANTZEN (I, 3221; II, 114), [vgl. BÖGGILD (489)] 0.3; Norwegen [vgl. M. WEIBULL (*Geol. Fören.* **7**, (1884) 272)] 03. HEVESY (I, 21; II, 38).

Malakon. — Von Hiterö 2.6; Madagaskar 3.4. HEVESY (I, 20; II, 38).

Naëgit. — Von Mino (Japan) 3.5. HEVESY (I, 21; II, 38).

Polymignit. — Aus Norwegen [vgl. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 390)] 0.6. HEVESY (I, 23; II, 38). Hf-frei. G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1511).

Pyrochlor. — Von Alnö, Schweden [vgl. P. J. HOLMQUIST (*Geol. Fören.* **15**, (1893) 588)], Spur. HEVESY (I, 23; II, 38).

Rosenbuschit. — Aus Langesund, Norwegen [vgl. CLEVE auf S. 771], 0.3. HEVESY (I, 22; II, 38).

Thortveitit. — Von Befanamo (Madagaskar) [vgl. CH. BOULANGER u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **174**, (1922) 1422)] 1.0; Iveland (Norwegen), 0.5. HEVESY (I, 23; II, 38).

Uranpecherz. — Colorado, geringe Mengen. O. FREE (*Phil. Mag.* [7] **1**, (1926) 950).

Wöhlerit. — Von Langesund [vgl. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, III, 903)] 0.7, HEVESY u. JANTZEN (I, 3221; II, 114); Barkevik [vgl. BRÖGGER (360)], 0.5. HEVESY (I, 22; II, 38).

Zirkelit. — Aus Ceylon [vgl. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **11**, (1897) 180)] 1.2, HEVESY u. JANTZEN (III, 387); 1.0. HEVESY (I, 22; II, 38).

Zirkon. — Aus Brasilien, aus Monazitsand, 0.4, — Canada, Eganville, braun, 1.2, — Carolina (Nord), grau, 2.1 (4?), — Ceylon, rötlich-braun, 2.7, — Frankreich, Espouilly [vgl. NYLANDER (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 488)], braun, durchscheinend, 1.2, — Grönland, Narsarsuk, rötlichbraun, 0.8, — Indien, aus Monazitsand, 1.2, — Italien, Vicenza, grün, durchscheinend, 0.8, — Kärnten, farblos, durchscheinend, (4?), — Madagaskar, grau, 0.8, — Norwegen, Brevik, rötlich-braun [vgl. COCHRAN (*Chem. N.* **25**, (1872) 305)], 1.0; Frederiksvaern [vgl. KLAPROTH] 1.0, — Rußland, Miask, graulich-braun, [vgl. RAMMELSBERG (*Mineralchem., Leipzig* **1875**, 171)], 1.1; Rojkon Kliutsch, Ural, braun, 0.5, — Siam, blau, durchscheinend, 4(?), — Tasmanien graulichbraun, 1.1. HEVESY (I, 19; II, 38).

Zirkonfavas. — Aus Brasilien 0.7; Hülle und Kern je 0.5. HEVESY (I, 18; II, 38)

III. Verarbeiten der Mineralien auf Verbindungen. A. *Aufschließen und erstes Reinigen.* — Man schm. mit $KHFl_2$ [auch G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1511; *Chem. N.* **127**, (1923) 33)] oder $KHSO_4$, GLOEILAMP. (*Franz. P.* 568978, 24. 7. 1923), fein gepulverten Alvit, nach Auslaugen mit h. konz. HCl, in kleinen Mengen mit $(NH_4)HFl_2$ in großen Pt-Tiegeln und laugt mit h. W. aus, G. v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*Chem. N.* **127**, (1923) 353); schm. Zirkon mit $(NH_4)HFl_2$ oder HFl, laugt mit H_2SO_4, führt in das Oxychlorid über und krist. dieses oder leitet in seine nicht zu konz. sd. Lsg. SO_2, wobei die Hauptmenge des Fe gelöst bleibt, das Gemenge von $Zr(OH)_4$ mit $Hf(OH)_4$ ausfällt. G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 229). Das Verf. ist nicht für alle Zr-Mineralien anwendbar. Vorzuziehen: Man schm. mit der 5-fachen Menge $NaHSO_4$ in Graphittiegeln, gießt auf eine Steintafel aus, bringt noch h. in W. (im Ungel. ist weniger Hf, auf Zr bezogen, als im Ausgangsstoff), filtriert, fällt mit NaOH, dekantiert, löst in HCl, dampft die Lsg. ein, wäscht mit alkoh. HCl, bis die gelbe Farbe des Fe verschwunden ist, und fällt Zr + Hf mit NH_3. J. H. DE BOER u.

A. E. v. Arkel (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 284). Man schm. Malakon alkal. und reinigt als Oxychlorid. Hevesy u. Madsen. — Aufschließen mit Cl (oder anderem Halogen) in Ggw. eines Red.-Mittels (C) bei erhöhter Temp. Br. Fetkenheuer für Siemens & Halske (*D. R.-P.* 437352, 17. 2. 1924).

B. *Trennung, namentlich von Zirkonium.* — Vorzuziehen ist das fraktionierte Krist., namentlich das der Doppelfluoride, von denen die des Hf viel löslicher als die des Zr sind (Doppelsulfate, Oxychloride, Doppeloxalate usw. führen langsamer zum Ziel), Hevesy u. Madsen (228); das fraktionierte Fällen der Phosphate. de Boer (210). Das letztere Verf. (Fällen des Phosphatoxalats mit HCl) hat den Vorzug vor dem erstern, daß das Hf sich in den ersten Ndd., nicht in den Endlaugen, anreichert, und daß die Unterschiede in der Löslichkeit der komplexen Phosphate vermutlich größer als die der Fluoride sind. Aber das Arbeiten mit den voluminösen Ndd. ist umständlich. Alle quantitativen Daten über Hf und seine Verbb. sind bisher an Material festgestellt, das nach dem Fluoridverf. gereinigt worden war. Hevesy (II, 14).

a) *Fraktioniertes Fällen.* — 1. Teilweises Fällen der verd. Lsg. mit stark verd. *Ammoniak* liefert, weil Hf stärker basisch als Zr ist (namentlich in Ggw. von viel NH_4Cl) im ersten Nd. weniger, in den letzten mehr Hf als im Ausgangsgemisch. G. v. Hevesy (*Chem. N.* **127**, (1923) 33; *Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929). [S. a. S. 688.] Tropft man z. B. zu einer Lsg. von 4 g $ZrOCl_2,8H_2O$ mit 2% Hf-Verb. in 500 ccm Eiswasser 120 ccm ¼%ig. NH_3, so erhält man nach einiger Zeit 350 mg Nd. und nach Zusatz von weitern 50 ccm NH_3 650 mg Nd., der 1.8 Hf gegenüber 1 im ersten enthält. Ähnliche Ergebnisse liefern Alkalihydroxyde und org. Basen (wie Anilin). Hevesy (I, 106; II, 10). Man versetzt die Lsg. der Phosphate in HFl mit einem Stoff von genügend hoher [OH]'-Konz. Gloeilamp. (*Schweiz. P.* 113737, 15. 11. 1924, Prior. 15. 11. 1923). — 2. Man versetzt mit einer Base oder kocht mit einem Salz, das durch *Hydrolyse* oder andere Zers. als Base wirkt (wie $NaC_2H_3O_2, Na_2S_2O_3$). Gloeilamp. (*D. R.-P.* 431761, 13. 6. 1923, Prior. 28. 4. 1923); Hevesy (II, 10). Einfache Hydrolyse der Sulfatslsgg. trennt Zr von Hf äußerst wenig. Bei Dialyse z. B. von Nitratlsgg. reichert sich Hf im Dialysat schwach an. Hevesy (I, 110; II, 10). — 3. Man behandelt Gemische mit übsch. org. Säure (z. B. Ameisensäure) und fällt fraktioniert. D. Coster u. G. v. Hevesy (*Franz. P.* 572976, 2. 11. 1923, Prior. 25. 8. 1923). — 4. Fraktioniertes Fällen (gegebenenfalls auch Krist.) der *höher-basischen* Nitrate, Chloride, Rhodanide. D. Coster u. G. v. Hevesy für Gloeilamp. (*Engl. P.* 219983, 29. 7. 1924; Prior. 30. 7. 1923). — 5. Das hydratische *Peroxyd* ist weniger beständig als die Hf-Verb. Man versetzt die eiskalte Lsg. von 10 g $Zr(SO_4)_2$ (mit 1.5% Hf) in 300 ccm Eis-W. mit 20 ccm 30%ig. H_2O_2 und der Lsg. von 60 g NaOH in 250 ccm W., erwärmt auf 50°, kühlt mit Eis, filtriert und läßt die Lsg. 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Der zweite Nd. enthält etwa 1.5 mal mehr Hf als der erste. G. v. Hevesy (*Chem. Rev.* **2**, (1925) 1; I, 114; II, 10). — 6. Von den *Phosphaten* ist das des Hf noch weniger l. als das des Zr, sodaß beim fraktionierten Fällen die Ndd. zuletzt frei von Hf werden, und wenig beständig. G. v. Hevesy (*Ber.* **56**, (1923) 1514; *Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929; I, 113); G. v. Hevesy u. K. Kimura (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 775; *J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 2542); J. H. de Boer u. A. E. van Arkel (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 86). Man fällt die Lsg. der Doppelfluoride unvollständig mit Na_2HPO_4, löst den gewaschenen Nd. in HFl, fällt wieder unvollständig usf. Gloeilamp. (*Franz. P.* 569016, 25. 7. 1923, Prior. 26. 4. 1922). Überführen

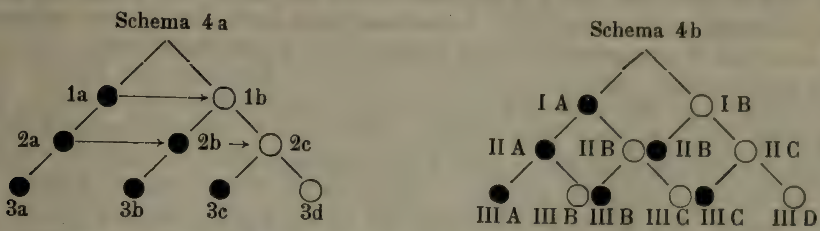
in Phosphat, Lösen in HFl und Fällen mit NaOH befreit von Fe (und anderen Metallen), nicht von Zr. Das Verf. arbeitet quantitativ im Gegensatz zur Anw. von Oxychlorid oder basischen Sulfaten [s. bei Zr, S. 14]. J. H. de Boer (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 195). — 7. Man sollte mit starkem Übsch. von Na_2HPO_4 in der Kälte aus der Lsg. in starker HCl fällen, weil die Löslichkeit $HfO(H_2PO_4)_2 : ZrO(H_2PO_4)_2 = 1 : 9$ in 10 n. HCl, 1 : 4 in 6 n. ist. Hevesy u. Kimura. — 8. Die Lsgg. der Phosphate in H_2SO_4 oder H_3PO_4 zers. sich beim Verd. mit W., die in Oxalsäure beim Erhitzen oder durch Zufügen von A. oder einer Mineralsäure, wobei sich Hf im Nd. anreichert. Wegen der leichten Filtrierbarkeit der Ndd. sind Oxalsäurelsgg., namentlich beim Fällen mit H_2SO_4 am geeignetsten. Das Verf. ist besser als die fraktionierte Krist. von $(NH_4)_2RFl_6$, weil das Hf in den Ndd. statt in den Mutterlaugen, in die zudem alle Verunreinigungen gehen, erhalten wird und sich schon in den ersten Fraktionen anreichert. So gibt eine Lsg., in der Hf: (Hf + Zr) = 20%, schon in der ersten Fraktion ein Phosphat mit 30% Hf. Man reinigt ein Präparat, das 47.5% Zr + Hf, davon 1% Hf, sowie ziemlich viel Ti und Fe enthält, als Phosphat [nach dem Verf. S. 683], wodurch zugleich der Hf-Gehalt gesteigert wird (2%), löst das nasse Phosphat A durch Zugabe von h. W. und k. gesättigter Oxalsäurelsg. (je 40 cbdm in 100 l), fällt durch HCl (je 20 l) (oder H_2SO_4) die erste Fraktion B_1 (3 bis 4% Hf), zieht unvollständig mit h. W. und Oxalsäure aus, wobei C_1 (4% Hf) ungel. bleibt, fällt durch HCl aus der Lsg. C_2 (5% Hf), aus der Mutterlauge davon C_3 (2% Hf), erzeugt ähnlich D_1 (2% Hf), D_2 (7 bis 8%) und D_3 (3 bis 4%), zieht D_1 aus, wobei E_1 (1% Hf) zurückbleibt, fällt aus der Lsg. E_2 (10% Hf) mit HCl, fraktioniert C_2 weiter, vereinigt so gewonnenes d_1 mit D_2, e_1 mit E_2 und fährt so unter Verw. von k. Oxalsäure fort, wobei die Ndd. nur filtriert werden, wenn ihre relative Menge zu groß wird. So erhält man Y_2 mit 97% Hf (von A. E. van Arkel mit dem Vakuumröntgenspektrographen bestimmt, von P. Koets 96.5% chem.); aus ihm (im ganzen 26 Fraktionierungen) Hf_1 und Hf_2 mit etwa 99% Hf neben Hf_3 mit 90%. Man löst in HFl, fällt die klare Lsg. mit KOH, wäscht und filtriert. J. H. de Boer (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 211). [Verss. mit J. J. Lehr u. A. Goudappel.] — 9. Man löst das Sulfatgemisch in konz. H_2SO_4, versetzt mit $^1/_5$ der ber. Menge 80%ig. H_3PO_4, verd. unter stetem Rühren mit 1.5 Vol. W., läßt während der Nacht absetzen, wiederholt die Ausfällung, bis das Spektrum des Nd. mehr Hf zeigt als das ursprüngliche Gemenge, verschm. mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ oder kocht mit Na_2CO_3, führt die Oxyde wieder in Sulfate über und fraktioniert wie vor 7 mal, wodurch Hf von 3 auf 90% steigt. J. Bardet u. C. Toussaint (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1936). — 10. Fällt man alkoh. Oxychloridlsgg. (4%ig.) unvollständig mit *Äther*, Aceton o. ä., so sind die ersten Ndd. ärmer an Hf als die letzten. Gloeilamp. (*Engl. P.* 219983); Hevesy (I, 109). — 11. *Organ. Säuren* (Benzoe-, Salicylsäure) in verd. Lsg. fällen aus sehr verd. Oxychloridlsgg. Ndd., die allmählich an Hf etwas reicher werden als der erste. Tartrate fallen langsam und setzen sich schwierig ab, sodaß zentrifugiert werden muß. G. v. Hevesy (*Chem. Rev.* **2**, (1925) 1; *Ber.* **56**, (1923) 1503); Gloeilamp. (*Franz. P.* 572976); Hevesy (I, 115; II, 11). Durch Citronensäure kann in Nitratlsg. Zr vom Hf gereinigt werden. D. H. Drophy u. W. P. Davey (*Phys. Rev.* **25**, (1925) 882).

b) *Fraktioniertes Lösen.* — 1. Behandelt man den durch übsch. Base erhaltenen Nd. mit einer zum Lösen unzureichenden Menge Säure, so reichert sich Hf in der Lsg. an. Das Verf. kann mit (2) unter a) kombiniert werden. Gloeilamp. (*Franz. P.* 568978, 24. 7. 1923, Prior. 28. 4. 1923). — 2. Beim

Lösen der Hydroxyde in HFl oder $(NH_4)HFl_2$, sowie bei Zusatz von $(NH_4)HFl_2$ zu den Oxychloridlsgg. entstehen häufig kleine Mengen schleimiger Körper, die wahrscheinlich stärker basische Fluoride sind und weniger Hf enthalten als die Lsgg. DE BOER u. VAN ARKEL. — 3. Bei unvollständigem Lösen eines nassen Phosphats (75 cbdm, einem Zr-Gehalt, der 7 kg ZrP_2O_7 entspricht) mit Oxalsäure ($4^1/_2$ kg und 45 l h. W.) ist nach tüchtigem Durchrühren und völligem Abkühlen der Rückstand auf 3 bis 4 % Hf (vom Zr + Hf) angereichert, die Lsg. sehr arm an Hf. DE BOER (212).

c) *Fraktioniertes Kristallisieren.* — 1. Beim Krist. der einfachen *Fluoride*, denen die Formel $H_2[(Zr,Hf)OFl_4],2H_2O$ zu geben ist, J. H. DE BOER u. E. A. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 288), sammelt sich Hf in den Mutterlaugen an. GLOEILAMP. (*Franz. P.* 569016); DE BOER u. VAN ARKEL. — 2. Praktisch geeignet ist das fraktionierte Krist. der Doppelfluoride des K, besser des NH_4 [auch G. v. HEVESY u. T. JANTZEN (*Chem. N.* **127**, (1923) 353); HEVESY (I, 91)], des NH_4-Doppeloxalats, der Oxychloride. Durch letzteres Verf., durch das zugleich Fe entfernt wird, aus 100 g $ZrOCl_2$ mit 1 % Hf nach 10 Kristt. 30 g mit etwas über 20 % Hf. G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929). — 3. Krist. der *Doppelfluoride* des K reichert Hf in der Mutterlauge an. G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1511). So lassen sich aus 1000 g Salz mit 6 % Hf durch viermaliges Krist. 750 g mit 2 % Hf erhalten. G. v. HEVESY (*Chem. N.* **127**, (1923) 33). Man gewinnt aus Alvit durch 5000 Kristt. eine Fraktion mit etwa 0.5 % ZrO_2 im HfO_2. Trennt man weiter, entfernt aus den drei reinsten Präparaten Fe, seltene Erdmetalle usw. durch ausgiebige Kristt. als Oxychloride, wodurch auch Hf weiter angereichert wird, und verwandelt in Oxyd, so weist ein Gemenge der beiden reinsten Fraktionen nach röntgenographischer Best. von JANTZEN 0.16 ± 0.02 % ZrO_2, die dritte 0.57 ± 0.06 % auf. O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL (*Ber.* **56**, (1925) 454). [S. a. S. 688.] Das Fortschreiten der Trennung kann leicht durch die mit zunehmendem Hf-Gehalt fallende D. verfolgt werden. Sie ist bei 100 % Zr 9.67, 75 % 8.67, 45 % 7.51, 11 % 6.18, 4 % 5.88, 0 % 5.73. G. HEVESY u. V. BERGLUND (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 2374). Statt K_2RFl_6 kann auch H_2RFl_6 in Ggw. von HFl krist. werden. GLOEILAMP. (*Engl. P.* 220358, 9. 5. 1923). — 4. Bei Verw. von $(NH_4)_2(Zr,Hf)Fl_6$ statt der K-Salze kommt man mit einer 15 mal geringeren Menge W. aus. Der Hf-Gehalt der Laugen wächst in den ersten Kristt. langsam, dann schneller. Sind (bei einigen Hundert Kristt.) etwa 90 % des Ausgangsstoffes aufgearbeitet (Gehalt der Laugen an HfO_2 etwa 63 % [40 %]), so geht man zweckmäßig zu dem weniger l. $K_2(Zr,Hf)Fl_6$ über. Davon 7 bis 10 Fraktionen, zuletzt 2, jede 80 mal krist. So erhält man 61 % der ursprünglichen Menge Hf in Fraktionen mit über 97 % HfO_2; die beste 99.9 %. HEVESY u. MADSON (229). In einigen Fällen empfiehlt sich vor dem Krist. des K-Salzes Entfernung der Verunreinigungen (Ti, Nb, Ta, Al, Fe) durch Krist. der Oxychloride. GLOEILAMP. (*Engl. P.* 220359, 9. 5. 1923); HEVESY u. MADSEN; HEVESY (I, 92). $(NH_4)_3RFl_7$ ist nicht geeignet, HEVESY (II, 4), weil die Trennung zu langsam verläuft, HEVESY (I, 95), weil die Porzellanschalen zu stark angegriffen werden. HEVESY u. MADSEN (229); DE BOER u. VAN ARKEL. In diesen bildet sich auch bei Verw. von $(NH_4)_2RFl_6$ allmählich etwas basisches Salz. Man krist. zweckmäßig unter Zusatz von etwas HFl in Bleigefäßen. HEVESY (II, 4). — Man löst die Hydroxyde in nicht übsch. h. $(NH_4)HFl_2$-Lsg., läßt abkühlen und verfährt mit den Kristallen 1a (IA) und der Mutterlauge 1b (IB) nach 4a. oder 4b. — 4a. Man krist. 1a aus W. um zu 2a, vereinigt die Mutterlauge dieser Kristalle mit 1b und krist. daraus 2b, während Mutterlauge 2c hinterbleibt, krist. 2a aus W. zu 3a, aus der Mutterlauge davon 2b zu 3b, vereinigt die Mutterlauge hiervon

mit 2c und krist usf. — 4b. Man erhält durch Krist. von I A aus W. II A und Mutterlauge II B, durch weiteres Eindampfen von I B Kristalle II B und Mutterlauge II C, durch Krist. von II A aus W. III A und Lauge III B, der Kristalle II B aus Mutterlauge II B die Kristalle III B und Lauge III C usf. — Man hat also:



Beide Arbeitsweisen sind hauptsächlich durch die rechte Seite des Schemas unterschieden. Bei 4b wird die Mutterlauge bald so klein, daß sie beseitigt werden muß; bei 4a kann sie viel länger fraktioniert werden. Trotzdem nimmt der Gehalt an Hf langsamer zu als bei 4b. Bei 4b kann eine ganze Horizontalreihe gleichzeitig in Arbeit genommen werden. Krist. man nach 4b bei jeder Fraktionierung ungefähr die Hälfte aus, so haben die senkrecht untereinander liegenden Fraktionen den gleichen Gehalt an Hf. Von etwa auftretenden schleimigen Fe-Verbb. wird abfiltriert. Die letzten Mutterlaugen weisen SiO_2 auf. Zirkit mit 1% Hf (bezogen auf Zr) gab nach 4a in der 9. wagrechten Reihe Mutterlaugen mit 5 bis 6% Hf; praktisch Hf-freies Zr können 2a, 3b, 5c, 7d usw. sein. Behandelt man Zirkit mit 6% Hf (vom Zr) nach 4b, vereinigt die untereinander liegenden Mutterlaugen am Ende der 7., 9., 11., 13., 15., 17. und 19. Reihe und krist. wieder, so weisen die Laugen am Ende der 8., 10., . . ., 20. Reihe 35% Hf auf. Alvit mit reichlich 10% Hf (vom Zr) liefert nach 4a durch etwa 180 Kristt. am Ende der 23. Reihe eine Mutterlauge mit etwa 50% Hf. DE BOER u. VAN ARKEL (285). Ähnlich 4b arbeiten auch G. v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*Chem. N.* **127**, (1923) 353). [Vgl. a. HEVESY (I, 92).] Daß das Hf in die Laugen geht, ist ein Nachteil, zumal sich in ihnen auch Verunreinigungen anhäufen. Einige hundert Kristt. sind nötig. DE BOER (210). — 5. Man benutzt Komplexsalze, die Fl und P enthalten. GLOEILAMP. (*Engl. P.* 226180, 20. 11. 1924, Prior. 12. 12. 1923). — 6. Andere *Halogenverbb.* werden angewendet. COSTER u. HEVESY für GLOEILAMP. (*Engl. P.* 219327, 17. 7. 1924, Prior. 18. 7. 1923). — 7. Man krist. die Oxychloride aus h. konz. HCl und wiederholt dies mehrfach mit der an Hf reicher gewordenen Ausscheidung unter jedesmaliger Entfernung der k. Mutterlauge. So werden auch Fe und andere Verunreinigungen entfernt. D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Franz. P.* 572425, 29. 10. 1923, Prior. 18. 7. 1923); HEVESY (I, 105; II, 6). — 8. Das durch konz. H_2SO_4 oder $NaHSO_4$ erhaltene *Sulfat*-Gemisch wird fraktioniert krist. [$Hf(SO_4)_2$ leichter l. als $Zr(SO_4)_2$], GLOEILAMP. (*Franz. P.* 583714, 11. 7. 1924, Prior. 13. 7. 1923), D. COSTER u. G. v. HEVESY für GLOEILAMP. (*Am. P.* 1586241, 15. 7. 1924), oder in die Alkalidoppelsulfate verwandelt, die fraktioniert krist. werden. D. COSTER u. G. v. HEVESY für GLOEILAMP. (*Engl. P.* 219024, 12. 7. 1924, Prior. 12. 7. 1923). Krist. von $(NH_4)_2R_2(OH)_4(SO_4)_3,7H_2O$. MORGAN u. BOWEN. [S. 688.] Krist. von $(NH_4)_4[R(SO_4)_4],5H_2O$, das nach $(NH_4)_4[R_4(OH)_8\text{-}(SO_4)_6],14H_2O$ auftritt, aus höchstens 40° w. wss. Lsg. unter Eiskühlung reichert Hf in der Mutterlauge schwach an, sodaß vollständige Trennung von Zr nicht zu erreichen ist. Ähnlich kann man mit $K_4[R(SO_4)_4].nH_2O$ (n = 2 bis 7) verfahren. Bei wiederholtem Krist. entsteht $K_2[R_4(OH)_8(SO_4)_5]$. HEVESY (I, 101; II, 6). — 9. Fraktioniertes Krist. der freie H_2SO_4 oder H_3PO_4 enthaltenden Lsgg. der *Phosphate*, *Phosphite*, *Arsenate*, *Arsenite*, *Antimonate* oder *Antimonite*. GLOEILAMP. (*Engl. P.* 235217, 5. 6. 1925, Prior. 6. 6. 1924; 258243, 26. 8. 1926, Prior. 12. 9. 1925). [Vgl. S. 688.] Eine Lsg. von $R(HPO_4)_2$

[oder wohl vielmehr $RO(H_2PO_4)_2$] in HFl, $(NH_4)HFl_2$ oder $KHFl_2$ liefert an Zr angereicherte Kristalle. [S. a. unter Hf, P; Hf, Zr.] Ähnlich sind Fl-Komplexe der Phosphite, Arsenate, Arsenite, Antimonate, Antimonite verwendbar. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 196); für Gloeilamp. (*D. R.-P.* 439941, 9. 11. 1924, Prior. 12. 12. 1923; *Engl. P.* 226180, 20. 11. 1924). — 10. Um die B. basischer Salze nach Verf. 8. zu vermeiden, löst man die K-Doppelsulfate (aus Malakon) in konz. Na_2CO_3-Lsg., wobei Zr stark angereichert wird, und fällt den *Carbonat*-Komplex mit NaOH. Auch die *Oxalat*- und die *Tartrat*-Komplexe sind verwendbar. M. Marquis, P. u. G. Urbain (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377). — 11. Fraktioniertes Krist. der *Oxalate* (einfachen oder NH_4- oder K-Komplexen). D. Coster u. G. v. Hevesy für Gloeilamp. (*Engl. P.* 220936, 18. 7. 1924, Prior. 25. 8. 1923). Die Anreicherung des Hf in der Mutterlauge ist schwach. Hevesy (I, 98, 100; II, 7). — 12. Krist. verschiedener komplexer *Kobaltsalze*, namentlich der Luteohexafluorate, ergibt Anreicherung des Hf in den Mutterlaugen. Hevesy (I, 97). — 13. Gemeinsame Anw. des fraktionierten Fällens und Krist. Gloeilamp. (*Engl. P.* 220359, 9. 5. 1923).

d) *Fraktioniertes Destillieren.* — 1. Der Chloride bei etwa 250°. $HfCl_4$ ist weniger flüchtig als $ZrCl_4$. Nicht so gut wie das Krist. G. v. Hevesy (*Chem. N.* **127**, (1923) 33; I, 105, Fußnote). Man stellt die Chloride durch CCl_4 dar [vgl. S. 788] und fängt die an Hf reichern[!] Fraktionen für sich auf oder trennt sie aus dem Dampf durch die kleinere Diffusionsgeschwindigkeit in CCl_4, wobei dieses durch einen Mantel strömen kann, der ein poröses Porzellanrohr umgibt. Br. Fetkenheuer für Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 437532, 17. 2. 1924). Das Dest. gelingt nur unter Druck. Das Sublimieren führt zu einer nur mäßigen Trennung. Hevesy (II, 12). Beim Erhitzen von fein gepulvertem $R(SO_4)_2$ mit $BaCl_2$ auf 300° sublimiert RCl_4, in dem Zr gegenüber Hf angereichert ist. Hevesy (II, 11). — 2. Von $2RCl_4,PCl_5$ oder $2RCl_4,POCl_3$, wobei die Hf-Verb. leichter flüchtig (bei 340° bis 364°) als die Zr-Verb. ist. Man schm. 1 kg $ZrCl_4$ (aus ZrO_2), das 1% Hf (auf Zr bezogen) enthält, mit 0.5 kg PCl_5, erhitzt auf 340°, fängt bei 400° Fraktion a_1 auf, dest. diese nochmals, sammelt b_1 (2% Hf) bis 345°, b_2 bei 345° bis 360°, fügt zum Rest den beim ersten Dest. zurückgebliebenen und sammelt b_3 bei 361° bis 364°. b_4 (große Menge, hauptsächlich $POCl_3$-Verb.) bei 410° bis 415°, b_5 (Hauptmasse der PCl_5-Verb., frei von Hf) bei 416°. b_2, b_3 und b_4 geben durch weiteres Fraktionieren bei 345° bis 360° c_1 (unter 2% Hf), bei 363° bis 364° c_2 (frei von Hf). Die Schmelze aus 100 g $ZrCl_4$ (aus Zirkit) und 200 g PCl_5 liefert unter 414°, wo ruhiges Dest. beginnt, ein Prod. mit etwa 4% Hf, über 414° eins mit erheblich weniger als 2%. Alvit mit 10% Hf (bezogen auf Zr) lieferte bis 366° und zwischen 366° und 419° an Hf reichere Fraktionen, während der Rest viel weniger als 3% Hf hatte, und aus erstern bei viermaliger Wiederholung bis 362° eine Fraktion mit etwa 20% Hf. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 294). — 3. Außer den Halogeniden des P (nach 2.) sind andere der 5. oder 6. Gruppe des periodischen Systems (As, Sb, Mo, W) verwendbar. Gloeilamp. (*Franz. P.* 584373, 8. 8. 1924, Prior. 15. 9. 1923); A. E. van Arkel u. J. H. de Boer für Gloeilamp. (*Am. P.* 1582860, 5. 8. 1924).

e) *Verschiedene Verfahren.* — 1. Die *Zersetzung* des $Zr(SO_4)_2$ beginnt über 400° (bei 500°), die des $Hf(SO_4)_2$ später. Das zunächst entstehende basische Hf-Salz nimmt aus einem SO_3-Strom noch in höherer Temp. SO_3 auf als die Zr-Verb. Eine weitgehende Trennung ist auf diese Weise nicht möglich. G. v. Hevesy (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929); D. Coster u. G. v. Hevesy für Gloeilamp. (*Engl. P.* 219024, 12. 7. 1924, Prior. 12. 7. 1923); Hevesy (II, 11).

— 2. Die nach HARTMANN [s. unter Hf,Fl] bei etwas höherer Temp. erfolgende Zers. des $(NH_4)_2HfFl_6$ gegenüber der Zr-Verb. läßt sich wegen des zu geringen Unterschieds nicht für präparative Zwecke ausnutzen. HEVESY (II, 11). — 3. *Ionenwanderung* (fortgesetzte Elektrolyse von Agar-Gelen mit Komplexen, namentlich den Oxalaten, als Anion) ergibt nur eine geringfügige Trennung durch Anreicherung des Zr auf der Anodenseite. J. KENDALL u. W. WEST (*J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 2619). [S. a. HEVESY (II, 13).]

C. *Andere Trennungen.* — 1. Zur Trennung des Zr + Hf von *Cerium, Thorium* und *Titan* ist in HNO_3-Lsg. bei Ggw. von H_2O_2 die Fällung als $[(Zr,Hf)O]HAsO_4$ [S. 684] geeignet. L. MOSER u. R. LESSNIG (*Monatsh.* **45** (1924) 330). — 2. Erhitzt man ein Gemisch der Doppelfluoride des Hf und *Niobiums* vorsichtig und behandelt mit sd. W. und $(NH_4)HFl_2$, so löst sich die Hf-Verb. allein. G. v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*Chem. N.* **127**, (1923) 355); HEVESY (I, 94).

IV. Metallisches Hafnium. A. *Darstellung.* — Wie die des Zr. — Z. B.: — 1. Red. von K_2HfFl_6 mit Na. HEVESY u. BERGLUND bei HEVESY (I, 51, Fußnote 2; II, 15). — 2. Man führt HfO_2 (aus dem 99% Hf enthaltenden Phosphat [S. 789]) mit Cl und CCl_4 in $HfCl_4$ über, red. mit Na, stellt HfJ_4 dar und schlägt aus diesem durch thermische Zers. Hf auf einem W-Faden nieder. [S. 656.] J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 216); A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER für GLOEILAMP. (*D. R.-P.* 431398, 9. 6. 1925, Prior. 14. 3. 1925). [Kurz: A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 349).] Bei etwa 1450°. GLOEILAMP. (*Franz. P.* 604391, 9. 10. 1925, Prior. 21. 7. 1925).

B. *Atomgewicht, Ordnungszahl, Wertigkeit.* — 178.6 ± 0.05%, aus $HfBr_4/4AgBr$ (4 Analysen), nach Abzug von 0.57 und 0.16% ZrO_2 im HfO_2. O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL (*Ber.* **58**, (1925) 459). Ältere Bestt.: HÖNIGSCHMID u. ZINTL (*Z. anorg. Chem.* **140**, (1924) 335); G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1514); s. dazu HÖNIGSCHMID, ZINTL u. GONZÁLES (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 308, Fußnote; *An. esp.* **22**, (1924) 432). Ber. aus dem ber. Mol.-Gew. von $(NH_4)_3HfFl_7$ (366) 179 ± 5.4. O. HASSEL u. H. MARK (*Z. Phys.* **27**, (1924) 101). Durch 1% Zr um 1.4 Einheiten erniedrigt. G. v. HEVESY (*Nat.* **115**, (1925) 335). — Ordnungszahl 72. — Vierwertig. [Vgl. I, S. 785; D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Nat.* **111**, (1923) 78).] — Aus dem Verhalten des el. Widerstandes mit steigender Temp. läßt sich auf verschiedene Modifikationen schließen. ZWIKKER.

C. *Eigenschaften.* — Im wesentlichen wie die des Zr. — Kristsch. 96%iges ist hexagonal, mit dichtester Kugelpackung, isomorph Zr. Das Elementarparallelepiped enthält 2 At. a = 3.32 Å, c = 5.46, c : a = 1.64. W. NOETHLING u. S. TOLKSDORF (*Z. Kryst.* **62**, (1925) 255). Dieselben Zahlen hat MARK erhalten. HEVESY (I, 51, Fußnote). Danach Radius des neutralen At. 1.66 Å. V. M. GOLDSCHMIDT (mit T. BARTH, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN) (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 2, 39). — D. (aus HfJ_4) 12.1, DE BOER; höher als die des Zr, VAN ARKEL u. DE BOER (349); etwa 11 [wohl wegen der 4% Zr; über seinen Einfluß s. S. 790, Verf. 3.]; At.-Vol. um 12.3% von dem des Zr verschieden. NOETHLING u. TOLKSDORF (259). [S. dagegen $(NH_4)_3HfFl_7$, S. 798.] D. 11.4; At.-Vol. 15.7. HEVESY (II, 15). Schmp. 2600°, A. E. VAN ARKEL bei E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 272); höher als der des Zr. VAN ARKEL u. DE BOER. Beziehung zu dem anderer Elemente (nach den Wertigkeiten): FRIEDERICH u. SITTIG (269). — Elektronenemission höher als bei Zr. VAN ARKEL u. DE BOER; GLOEILAMP. (*Engl. P.* 211825, 8. 8. 1923, Prior. 21. 2. 1923). Die Elektronenemission einer Hf-Glühkathode in Abhängigkeit

von der Temp. hat eine Konstante, deren Wert von dem theoretischen stark abweicht. C. ZWIKKER (*Akad. Amst.* **35**, (1926) 336). — Der spez. Widerstand nimmt mit wachsender Temp. bis 1600° K. zu, dann bis 1900° K. ab und nun wieder zu. C. ZWIKKER (*Physica* **6**, (1926) 361). Die Wanderungsgeschwindigkeit in Agar-Agar ist vielleicht von der des Zr verschieden. J. KENDALL u. R. L. CLARKE (*Proc. Acad. Wash.* **11**, (1925) 393). [S. a. bei der Trennung von Zr, S. 793].

V. Charakter der Hafniumverbindungen im allgemeinen. A. *Im Vergleich zu andern, hauptsächlich des Zirkoniums.* — S. a. im Abschnitt III, B. und bei den einzelnen Verbb. — Die Ähnlichkeit mit Zr, die (abgesehen von einigen seltenen Erdmetallen) einzigartig im periodischen System dasteht, zeigt sich in den geochem. Verhältnissen [s. Vorkommen], in den Mol.-Vol., Löslichkeiten und Brechungsexponenten. HEVESY (II, 42). Die außerordentliche kristallochem. Ähnlichkeit mit dem Zr ist dadurch bedingt, daß die Zunahme des Atomvol., die zwischen Zr und Hf eintreten müßte, durch eine Zusammenziehung der Elektronenhülle (Lanthanidenkontraktion) aufgehoben wird, wie sie in der Lanthanidengruppe (Ce bis Cp) zwischen Y und Ho auftritt. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. 7, 15, 54). Zwischen Zr und Hf ist ein Stillstand in der starken Steigerung der Mol.-Vol. der Dioxyde mit wachsender Ordnungszahl, die zwischen Ti und Zr erfolgt und zwischen Hf und Th wieder eintritt, zwischen Zr und Hf aber nur 1.5 % beträgt. HEVESY (I, 52; II, 43). Dieser Einfluß der dem Hf vorangehenden 14 seltenen Erdelemente (Ce→Cp) zeigt sich auch in den Mol.-Vol. ihrer Oktohydrosulfate, aus denen sich ergibt, daß die vom Ce zum Cp steigende Ladung des Kerns durch seine Entfernung von den Valenzelektronen nicht kompensiert wird. So entsteht aus dem Ce^{++++} das Hf^{++++}. HEVESY (II, 45). Der große Unterschied in der Kernladung von 32 Einheiten macht den Unterschied in der Bindungsstärke der Valenzelektronen, denen beim Hf eine höhere Quantenzahl zukommt, in hohem Grade wett. G. v. HEVESY (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 223, 231 [I^a]). Spez. Gew. des HfO_2 fast doppelt so groß wie das des ZrO_2. G. HEVESY u. V. BERGLUND (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 2372). Das Mol.-Vol. der Acetylacetonate bleibt zwischen Zr und Hf (Ordnungszahlen 40 und 72) ungeändert und steigt dann steil zum Th (Ordnungszahl 90). HEVESY (II, 43). — Der Schmp. des $HfCl_4$ liegt etwa 500° niedriger als der des $CpCl_3$ (Cp-Ordnungszahl 71). Auch die Sdpp. zeigen sehr bedeutenden Unterschied. HEVESY (II, 44). — Brechungsexponenten der Verbb. etwas kleiner als die der Zr-Verbb., G. v. HEVESY (*Chem. Rev.* **2**, (1925) 1; I, 50), HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* **59**, (1926) 1891); bei den Doppelfluoriden K_3RFl_7 etwa 0.005 (gegenüber 0.022 zwischen K_2NbFl_7 und K_2TaFl_7). HEVESY (II, 43). — Spektrum s. unter B. — Die el. Leitfähigkeit des geschm. $HfCl_4$ ist vermutlich viel schlechter als die des $CpCl_3$. HEVESY (II, 44).

Die Basizität ist gegen die des Zr sehr wenig erhöht und ist beträchtlich schwächer als bei Ce^{IV}, weil die Kernladungszahl von 58 auf 72 steigt, während sich die Quantenzahlen der Valenzelektronen verhältnismäßig wenig ändern. Die Verwandtschaft zum Th ist viel kleiner als zum Zr, weil der Unterschied in den Kernladungen nur 18 Einheiten beträgt. HEVESY (I^a, 221, 224). $Hf(SO_4)_2$ zers. sich bei 500° beträchtlich, $Cp_2(SO_4)_3$ erst bei sehr hoher Temp. $HfCl_4$ hydrolysiert leicht, $CpCl_3$ kaum. HEVESY II, 44). Chem. stehen die Verbb. denen des Zr viel näher als denen des Th.

Gegenüber den Zr-Verbb. stärker basisch gegen NH_3; beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$ weniger hydrolysiert; $Hf(SO_4)_2$ um 100° höher zers.; Alkalidoppelfluoride löslicher; $HfCl_4$ geht bei 250° etwas weniger in das erste Destillat; $HfOCl_2$ in HCl weniger l.; $Hf_2O_3Cl_2,5H_2O$ löslicher in A.; Phosphat und Salicylat weniger l.; NH_4-Doppeloxalate löslicher. G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929). — $(NH_4)_3HfFl_7$ ist in W., K_2HfFl_6 in HFl erheblich löslicher als die Zr-Verbb. G. v. HEVESY, J. A. CHRISTIANSEN u. V. BERGLUND (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 73). Bei K_2RFl_6 ist das Verhältnis 1.6 : 1. HEVESY (II, 43). — HfO_2, aq. löst sich in Säuren, $Hf(SO_4)_2$ in W. stärker, $HfO(H_2PO_4)_2$ in H_2SO_4, H_3PO_4, Oxalsäure schwächer als die Zr-Verbb. [S. 789, 791, 788]. — Fluorphosphorsäure des Hf, ihr NH_4- und K-Salz sind (Unterschied von den Doppelfluoriden) weniger l. als die des Zr. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 196). — Die Carbonat-, Oxalat- und Tartrat-Komplexe sind weniger stabil als die des Zr (entgegen der stärkern Basizität in den n. Salzen). W. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377). Das Salicylat des Hf wird leichter als das des Zr gefällt. G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1514). — Wie gegen Zr-Verbb. verhalten sich PJ_3 und SnJ_4 (kein Nd.), F. KARANTASSIS (*Compt. rend.* **182**, (1926) 1393); $K_2C_2O_4$, Pikrinsäure, β-Naphthol, HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND; Pikrinsäure und Curcuma [S. 704, 705], F. STEIDLER (*Mikrochem.* **2**, (1924) 131); Oxyanthrachinone [S. 704]. Rufigallussäure wird in neutraler oder schwach saurer Lsg. von Hf schneller und kräftiger weinrot gefärbt als vom Zr. In konz. HCl-Lsg. verschwindet die Färbung des Hf etwas früher. J. H. DE BOER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **44**, (1925) 1075).

B. *Spektra.* — Das *Bogen-* und *Funkenspektrum* (HfO_2 und $HfFl_4$, $(NH_4)_2HfFl_6$ mit etwa 90%ig. Hf) zeigen zwischen 2250 und 7500 etwa 800 Linien, von denen die stärksten früher als schwache Zr-Linien angesehen wurden. Die Ct-Linien von DAUVILLIER [S. 785] erschienen nicht auf der photographischen Platte, auch keine der seltenen Erden, obgleich sie in den benutzten Verbb. waren. *Stärkste Linien* (6), häufig [*] im Funkenspektrum schwächer, seltener [F] umgekehrt: 2351.19 F, 2410.19 F, 2417.64 F, 2460.45, 2469.15 F, 2512.69*, 2513.00*, 2516.86, 2551 37 F, 2622.72, 2638.68, 2641.39, 2647.27, 2705.60*, 2706.68*, 2738.74 F, 2773.39, 2822.69, 2861.70, 2866.36, 2898.27*, 2916.51*, 2919.57, 2929.62*, 2968.85*, 2975.89 F, 3012.87, 3016.75*, 3067.37*, 3080.75, 3101.40, 3109.12, 3134.76, 3145.32 F, 3172.93 F, 3176.86, 3194.20, 3253 68, 3255.28 F, 3312.84, 3332.72, 3399.80, 3479.20, 3505.20, 3552.66 F, 3561.64, 3569.03 F, 3616.86 F, 3644.29, 3682.22, 3719.28, 3918 06, 4093.16, 4232.36 F, 4598.86, 4620.85*, 4655.18*, 4800.51, 4975.20*, 5018.14*, 5040 79, 5181.92*, 5298.04*, 5311.54*, 5354.74*, 5373.88*, 5463 31*, 5550.58*, 5552.10*, 5719.20*; nur im Bogenspektrum 6644.7, 6789.4, 6819.0, 7131.8. H. M. HANSEN u. S. WERNER (*Danske Vidensk. Medd.* **5**, (1923) Nr. 8; *Nat.* **111**, (1923) 322; **112**, (1923) 900; *Naturw.* **12**, (1924) 528). [Auch bei HEVESY (I, 57; II, 28)]. Stärkste Restlinien (in Erzen und Oxyden): 2773.40 (bleibt am längsten), 2866.35, 2919.55; schwächere 2516.85, 2887.15, 2898.25, 2904.40 (2904.80), 2940.80, 2964.85, 3194.20. M. PETERSEN (*Nat.* **119**, (1927) 352). Bogenspektrum von Verbb. mit 90%ig. Hf zwischen 2324.45 und 3421.5 Å: BARDET u. TOUSSAINT (1936). Niedrigste Spektraltherme: J. C. MC LENNAN, A. B. MC LAY u. H. GR. SMITH (*Proc. Roy. Soc.* [A] **112**, (1926) 76).

Röntgenspektra nach J. W. CORK u. B. R. STEPHENSON (*Phys. Rev.* [2] **27**, (1926) 532) sowie M. DE BROGLIE u. J. CABRERA (*Compt. rend.* **176**, (1923) 433 für die K-Reihe; D. COSTER (*Phil. Mag.* [6] 46, 1923) 956) für die L- und M-Reihe:

Emissionsspektra:

K-Reihe.

Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
α^1	226.53	4022.7	63.424	β	195.15	4653	68.334
α	221.73	4109.8	64.108	γ	190.42	4785.5	69.178
β^1	195.38	4653.3	68.216				

L-Reihe.

Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Linie	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
l	1777.4	512.70	22.643	β_7	1303.5	669.65	26.451
α_2	1577.04	577.84	21.038	β_{10}	1296.7	703.7	26.527
α_1	1566.07	581.89	24.125	β_9	1287.0	708.1	26.609
η	1519.7	599.66	24.488	γ_5	1212.1	751.80	27.419
β_4	1389.3	655.91	25.611	γ_1	1176.5	774.55	27.831
$\beta_1 - \beta_6$	1371.1	664.60	25.780	γ_2	1141.3	798.46	28.257
β_3	1349.7	675.20	25.985	γ_3	1135.6	802.48	28.328
β_2	1323.5	688.51	26.238	γ_4	1100.1	827.68	28.769

[β_9 und β_{10} nach NISHINA (HfO_2).]

M-Reihe.

Linie α: λ 7521, ν/R 121.15, $\sqrt{\nu/R}$ 11.008. — Linie β: 7286, 125.06, 11.183.

Absorptionsspektra: Werte der Energieniveaus T/R (und Quadratwurzeln daraus) für die Absorptionskanten K (λ 190.5) 4783.7 (69.164); L_I (λ 1095.3) 831.99 (28.844); L_{II} (λ 1151.5) 791.37 (28.131); L_{III} (λ 1293.0) 704.77 (26.547). BROGLIE u. CABRERA; COSTER; — L_I 832.0 (28.844), L_{II} 791.3 (28.130), L_{III} 704.5 (26.541), M_I 191.8 (13.85), M_{II} 175.9 (13.26), M_{III} 156.9 (12.53), M_{IV} 126.6 (11.25), M_V 122.6 (11.07), N_I 40.0 (6.32), N_{II} 34.0 (5.83), N_{III} 29.8 (5.46), N_{IV} 16.8 (4.09), N_V 16.0 (4.00), N_{VI} 1,6 (1.24), N_{VII} 1.4 (1.19); O_I 4.8 (2.19), $O_{II, III}$ 4.3 (2.08). Y. NISHINA (*Phil. Mag.* [6] **49**, (1925) 524, 529). — S. a. A. ŽÁČEK (*Z. Phys.* **15**, (1923) 31); 74; II, 24).

VI. Verwendung. *Metall und Verbb. des Hafniums.* — Hf als Kathode (allein oder Überzug auf W) in Röntgenröhren, GLOEILAMP. (*Engl. P.* 211825, 8. 8. 1923, Prior. 21. 2. 1923), HOLST u. OOSTERHUIS für GLOEILAMP. (*D. R.-P.* 423178); als Antikathode. CLASON für GLOEILAMP. (*D. R.-P.* Anm.). Überzug von Hf auf oder Beimengung von Hf und HfO_2 zum Wolfram. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER für GLOEILAMP. (*D. R.-P.* 431389, 9. 6. 1925, Prior. 14.3, 1925); GLOEILAMP. (*Schweiz. P.* 112701, 24. 7. 1924; *Franz. P.* 604391, 9. 10. 1925); GLOEILAMP. u. J. A. M. VAN LIEMPT (*Austr. P.* 19367, 27. 8. 1924). [S. a. S. 793 sowie unter Hf und W.] HfO_2 (0.1 bis 3%) verhindert die Rekrist. von W-Drähten, J. A. M. VAN LIEMPT (*Nat.* **115**, (1925) 194); auch von Mo, Ta. GLOEILAMP. (*Engl. P.* 220301, 31. 7. 1924, Prior. 9. 8. 1923). Überzug von HfN usw. auf Glühfäden für Röntgen- oder Verstärkerröhren. A. E. VAN ARKEL für GLOEILAMP. (*D. R.-P.* 414255, 22. 1. 1924, Prior. 11. 10. 1923). Phosphat in der Glühlampenindustrie wie die Zr-Verb. [S. 666]. GLOEILAMP. — Feuer- und säurebeständige MM. aus einer Hf-Verb. (z. B. HfO_2) oder mehreren, auch im Gemisch mit SiO_2,MgO usw. G. v. HEVESY für DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-AUER-GES. (*D. R.-P.* 440574 20. 8. 1924; *Franz. P.* 602134, 17. 8. 1925).

VII. Analytisches. — Zur Unterscheidung von Zr kommen die *chemischen* Rkk. unter V, A. außer der mit Rufigallussäure nicht in Betracht. — Liegt ein Gemisch von reinem HfO_2 mit ZrO_2 vor, so kann man die *Dichte* ermitteln und aus ihr den Gehalt an HfO_2 (in Hundertteilen) ber. nach $x = (D - 5.73) : 0.394$. Zur Kontrolle der fortschreitenden Reinheit bei der Trennung von Zr geeignet. [Vgl. S. 790, Verf. 3.] G. v. HEVESY u. V. BERGLUND (*J. Chem. Soc.* **125**,

(1924) 2373); G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 230). — Die optische *Spektroskopie* ist für geringe Mengen Hf unzuverlässig. Empfindlicher ist die *röntgenspektrographische* Meth., mit der 0.1 % HfO_2 im ZrO_2 nachgewiesen und annähernd best. werden können. O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 299). Sonstige Fremdbestandteile müssen aber abwesend sein. D. COSTER u. Y. NISHINA (*Chem. N.* **130**, (1925) 149). Man mengt dem HfO_2 eine bestimmte Menge Ta_2O_5 bei und vergleicht die Stärke der $L\alpha_1$-Linien des Hf mit denen des Ta. D. COSTER (*Chem. Weekbl.* **20**, (1923) 122; *Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 344; *Chem. N.* **127**, (1923) 68; *Phil. Mag.* [6] **46**, (1923) 956); HEVESY (I, 80; II, 35). Bei wenig Hf in viel Zr wird Ta_2O_5 oder TaO_2 ersetzt durch Cp_2O_3 [auch HEVESY u. MADSEN (230)], von dem so viel beigemengt wird, daß seine $L\beta_2$-Linie mit der β_1-Linie des Hf gleich stark wird. Bei viel Hf wird Y_2O_3 zugemischt und die Stärke seiner $K\beta_1$-Linie mit derjenigen der $K\alpha_1$-Linie des Zr, COSTER u. NISHINA, die Stärke der Linien $ZrL\alpha_1$ und $YL\beta_1$ verglichen. Da 2.1 mal so viel Y_2O_3 als ZrO_2 nötig ist für die gleiche Stärke beider Linien, muß die zugemischte Menge Y_2O_3 durch 2.1 dividiert werden, um die Menge des ZrO_2 der Probe zu erhalten. HEVESY u. MADSEN; V. TH. JANTZEN bei O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL (*Ber.* **58**, (1925) 454); HEVESY (I, 83; II, 36). Geeigneter als HfO_2, dessen Best. durch die Art der Darst. (verschiedene Modifikation) stark beeinflußt wird, ist $Hf_2P_2O_7$ ($L\alpha_1$-Linie zum Vergleich mit Ta_2O_5). J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 215). [Die Schwärzung der Spektrallinien zweier Körper mit nahestehender Ordnungszahl durch Abzählen der Ag-Körner der photographischen Platte unter einem Raster zu ermitteln, wie P. GÜNTHER u. G. WILCKE (*Ann.* **440**, (1924) 203) vorschlagen, ist vielleicht auch für die Röntgenspektroskopie des Hf brauchbar.] Bei ihr kann zur Best. in Mineralien und Salzen der Absorptionssprung gemessen werden, der beim Durchleuchten mit Bremsstrahlung auftritt. R. GLOCKER u. W. FROHNMAYER (*Ann. Phys.* [4] **76**, 369; *C.-B.* **1925**, I, 1888). — Zur *chemischen* Best. des Hf im Zr dient das RBr_4, das bei 60° getrocknete $(NH_4)_2RFl_6$; auch das bei 400° bis zum gleich bleibenden Gew. erwärmte Sulfat, das durch Glühen zers. wird, besser das Phosphat sind geeignet. HEVESY (II, 34).

Hafnium und Sauerstoff.

Hafniumdioxyd. HfO_2. — Man krist. das Oxychlorid mehrere Male, verwandelt in Sulfat, hydrolysiert, stellt wieder das n. Sulfat dar, verjagt die übsch. H_2SO_4 bei 400° und glüht bei mäßiger Temp. (500°), später bei 1000°. G. HEVESY u. V. BERGLUND (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 2373); HEVESY (I, 87). — Je nach Darst. und Vorbehandlung kubisch, tetragonal oder monoklin. A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 286); J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 215). $D._{15}^{20}$ (mit weniger als 0.5 % ZrO_2) 9.67. HEVESY u. BERGLUND (2373). Mol.-Vol. 21.76. HEVESY (I, 37). $D._{20}^{0}$ 9.38. HEVESY (II, 16). Die D. des ZrO_2 (5.73) steigt durch 1 % HfO_2 auf 5.77, 3 % auf 5.88, 11 % auf 6.18, 45 % auf 7.51, 75 % auf 8.67. [S. Formel oben unter VII.] HEVESY (I, 89). Schmp. 2815 ± 25°. F. HENNING (*Naturw.* **13**, (1925) 661). Besitzt hohen Schmp. und Dampfdruck J. A. M. VAN LIEMPT (*Nat.* **115**, (1925) 194). Diamagn. Suszeptibilität $\chi =$ — 0.110 (HfO_2 — 0.112) $\times 10^{-6}$. ST. MEYER bei HEVESY (I, 49; II, 17).

Hafnium und Stickstoff.

Hafniumnitrid. HfN. — Eine Schicht auf einem glühenden W-Draht entsteht ähnlich wie bei Zr [707]. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 347); VAN ARKEL für GLOEILAMP. (*D. R.-P.* 414255, 22. 1. 1924, Prior. 11. 10. 1923).

Hafnium und Schwefel.

Hafniumsulfat. $Hf(SO_4)_2$. — Die Lsg. der Verbb. in H_2SO_4 wird verdampft und bei 400° die übsch. H_2SO_4 verjagt. HEVESY (I, 87). — Zers. beginnt bei 500°. G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929). [Vgl. a. S. 792.] Ll. in Wasser. GLOEILAMP. (*Franz. P.* 583714, 11. 7. 1924, Prior. 13. 7. 1923); D. COSTER u. G. v. HEVESY für GLOEILAMP. (*Am. P.* 1586241, 15. 7. 1924).

Hafnium und Fluor.

A. *Hafniumoxyfluoride* (?). — Wie die stärker basischen Zr-Fluoride [B[1]. auf S. 721]. — Die Formel des gewöhnlichen Fluorids ist $H_2[HfOFl_4],2H_2O$ [vgl. S. 722]. J. H. DE BOER u. E. A. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 288).

B. *Ammoniumhafniumfluoride.* a) $(NH_4)_2HfFl_6$. — Man löst HfO_2 in HFl, verjagt den Übsch. durch Erhitzen und fügt die ber. Menge NH_4Fl zu. HEVESY (I, 38). Aus der h. Lsg. von HfO_2,aq. (frisch gefällt) in der ber. Menge $(NH_4)HFl_2$, J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **141**, (1924) 285); von 1 Mol. $(Zr,Hf)O_2$ in 2 Mol. $(NH_4)HFl_2$ und 2 Mol. HFl. Ohne HFl muß übsch. $(NH_4)HFl_2$ verwendet werden, wodurch b) entsteht. G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 229). Trocknen bei 60°. HEVESY (I, 85; II, 34). — Prismatisch (pseudohexagonal). G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929). — Erhitzen im trocknen N-Strom spaltet allmählich NH_4Fl ab, etwas leichter als bei der Zr-Verb., ohne daß [bis etwa 240°] sich $HfFl_4$ verflüchtigt. S. HARTMANN (*Z. anorg. Chem.* **155**, (1926) 356). Erheblich löslicher als die Zr-Verb.; in W. bei 0° (20°) 1.807 (2.832) Mol. NH_3/l und 0.890 (1.425) Mol. Hf/l. G. v. HEVESY, J. A. CHRISTIANSEN u. V. BERGLUND (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 71, 73); HEVESY u. MADSEN; HEVESY (I, 41).

b) $(NH_4)_3HfFl_7$. — Aus der h. Lsg. von HfO_2,aq. in übsch. $(NH_4)HFl_2$. DE BOER u. VAN ARKEL. — Kubisch (15 % Zr) ganz wie $(NH_4)_3ZrFl_7$ [S. 723], nur a = 9.400. D. des Elementarkörpers 2.80. O. HASSEL u. H. MARK (*Z. Phys.* **27**, (1924) 89, 92). Mol.-Gew. ber. 366 ± 3 %. HASSEL u. MARK (101). Mol.-Vol. bis auf weniger als 1 % gleich dem der Zr-Verb. NOETHLING u. TOLKSDORF (259). Brechungsindex n_D = 1.426. G. v. HEVESY (*Chem. Rev.* **2**, (1925) 1); G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* **59**, (1926) 1891). — Löslichkeit in W. bei 0° (20°) 1.230 (1.756) Mol. NH_3/l, 0.425 (0.588) Mol. Hf/l; in NH_4Fl-Lsgg. bei 20°: bei 0.992 Mol. NH_4Fl/l 0.261 Hf/l, bei 1.971 0.1080, bei 5.01 0.0258; von Gemischen mit a) in W. bei 20° 1.279 Mol. a)/l, 0.160 b). HEVESY, CHRISTIANSEN u. BERGLUND (71); HEVESY (I, 41).

Hafnium und Chlor.

A. *Hafniumchlorid.* $HfCl_4$. — Hat vermutlich, wie $ZrCl_4$ [S. 727] ein Ionengitter. W. BILTZ u. E. MEINECKE (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 5). Mol.-Vol. bei Zimmertemp. (geschätzter Wert des sublimierten) 83. W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 308). In der Schmelze dürfte der mol. Anteil größer sein als in der des $Th Cl_4$, das sehr wenig dissoziiert ist. W. BILTZ u. W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 294). Verflüchtigt sich bei etwa 250°, etwas schwieriger als die Zr-Verb. G. VON HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929); I, 105 Fußnote). [Vgl. a. Verf. 1. unter d) auf S. 792.]

B. *Hafniumoxychloride.* a) $HfOCl_2,8H_2O$. — Tetragonale Nadeln von paralleler Auslöschung, positiv in der Längsrichtung. Brechungsindex kleiner als bei der Zr-Verb.; ω = 1.557, ε = 1.543. HCl löst etwas schwieriger als

die Zr-Verb. G. VON HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929, II, 22); O. HÖNIGSCHMID, E. ZINTL u. F. GONZÁLEZ (*Z. anorg. Chem.* **139**, (1924) 298). Die Löslichkeit (Ausgangsverb. mit $5\%\,ZrO_2$) in HCl sinkt zunächst mit deren steigender Konz. und unterscheidet sich bei 6 bis 9 n. praktisch nicht von der des $ZrOCl_2$, steigt dann, vermutlich wegen B. von H_2HfOCl_4, aber weniger als bei der Zr-Verb. und fällt zuletzt wieder. Bei 20° in Mol./l (in Klammern D. der Lsg.) bei 5.64 n. HCl 0.167, 6.48 : 0.1030 (1.127), 9.02 : 0.0530 (1.154), 10.33 : 0.0668, 10.56 : 0.0801 (1.180), 11.28 : 0.1509, 11.40 : 0.0619. HEVESY (I, 48; II, 22).

b) $Hf_2O_3Cl_2,5H_2O$. — S. die Zr-Verb. [S. 734].

Hafnium und Brom.

Hafniumbromid. $HfBr_4$. — Man leitet im evakuierten App. über ein bei heller Rotglut im Strom von O-freiem und trocknem N von W. befreites Gemisch von HfO_2 mit der dreifachen ber. Menge Zuckerkohle nach Austrocknen des App. bei 400° bis 500° einen mit Br beladenen N-Strom bei Gelbglut, kondensiert unter W.-Kühlung, verdrängt Br durch reinen N, sublimiert $HfBr_4$ bei 400°, kondensiert, verdrängt die Luft durch N und sublimiert bei 300° in der Leere. — Weiß. Bleibt so (Unterschied von $ZrBr_4$) [schwach gelblich bei 6% Zr, O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL (*Z. anorg. Chem.* **140**, (1924) 335)] bei 400°, bei welcher Temp. es leicht flüchtig ist. — L. in W. unter Zischen. O. HÖNIGSCHMID u. E. ZINTL (*Ber.* **58**, (1925) 455).

Hafnium und Phosphor.

A. *Hafniumphosphate.* a) $HfO_2,P_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $Hf(HPO_4)_2$. *Oder Hafnylphosphat.* $HfO(H_2PO_4)_2$. — Die Stabilität der $[HfO]^{\cdot\cdot}$-Ionen gegenüber den in wss. Lsg. praktisch kaum vorhandenen $Hf^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und die Tatsache, daß bereits in 6 n. HCl die Dissoziation von H_2PO_4 sehr stark zurückgedrängt ist, sprechen für die letztere Formel. HEVESY (II, 23). — 1. Aus stark saurer Hf-Lsg. durch H_3PO_4. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 195). — 2. Man tropft zu einer Lsg. von etwa 0.5 g $HfOCl_2,8H_2O$ (mit etwa 0.1% Zr) in 400 ccm 6 n. HCl unter ständigem Rühren eine Lsg. von 0.35 g Na_2HPO_4 in 400 ccm 6 n. HCl, wäscht durch Dekantieren, filtriert und trocknet unter 80°. G. v. HEVESY u. K. KIMURA (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 775). — Weniger l. in Säuren als die Zr-Verb., G. v. HEVESY (*Ber.* **56**, (1923) 1514; *Chem. N.* **127**, (1923) 33; *Chemistry Ind.* **42**, (1923) 929; I, 113), in konz. H_2SO_4. J. BARDET u. C. TOUSSAINT (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1936). Löslichkeit in HCl bei 20° nach HEVESY u. KIMURA:

Normalität der HCl	g geglühtes in 100 ccm Lsg.	Mol. in 1 l Lsg.
10.48	0.0046	0.00013
10.21	0.0043	0.00012
5.94	0.0031	0.00009

— Die Lsgg. [in H_2SO_4,H_3PO_4, Oxalsäure, die schwieriger entstehen, J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 211)] sind weniger beständig als die Lsgg. der Zr-Verb. J. H. DE BOER u. A. E. VAN ARKEL (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 86). Die Lsg. in k.-gesättigter Oxalsäure hydrolysiert so, daß sie trübe wird, noch stärker in der Hitze. DE BOER (213). [Über die Fällung dieser Lsgg. durch H_2SO_4 oder HCl s. S. 789.] — Gef. 54.2% HfO_2, 36.5 P_2O_5, 9.4 H_2O (ber. 54.18, 36.55, 9.27). HEVESY u. KIMURA.

b) $HfO(PO_3)_2$. *Hafnylmetaphosphat.* — Aus a) über 700°. HEVESY u. KIMURA.

B. *Fluorphosphorig-* und *Fluorphosphorhafniumsäure* sowie *Salze.* — Darst. wie bei den Zr-Verbb. [S. 743]. — Weniger l. als diese. [S. a. unter Hf, Zr.] A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 196). [S. a. S. 791, Verf. 9.]

C. *Hafnium, Phosphor und Chlor.* — $2HfCl_4,PCl_5$ und $2HfCl_4,POCl_3$ sind leichter flüchtig (340° bis 364°) als die Zr-Verbb. [S. 37 u. 743.] VAN ARKEL u. DE BOER (295). [S. a. S. 792.]

Hafnium und Kohlenstoff.

A. *Hafniumacetylacetonat.* $Hf(C_5H_7O_2)_4$. — Darst. und Krist. wie bei der Zr-Verb. [S. 747.] — $D.^{25}_{4}$ 1.670. Mol.-Vol. 346. Schm. bei 193° bis 195° (Unterschied gegen die Zr-Verb. unter 2°) unter Zers. Sublimiert wie die Zr-Verb. Brechungsexponent nach O. BÖGGILD eine Spur kleiner. — NH_3 wird in der alkoh. Lsg. bei Eiskühlung nicht angelagert. (Unterschied von der Th-Verb.) — Äthylenbromid löst bei 25° 0.620 Mol./l. Rotfärbung der CS_2-Lsg. wie bei der Zr-Verb. — Gef. 31.5% Hf (ber. 31.1). G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* **59**, (1926) 1891).

B. *Hafniumoxalat. Sauer.* $Hf(C_2O_4)_2.H_2C_2O_4,8H_2O$ [?]. — Sättigen von h. Oxalsäurelsg. mit $Hf(OH)_4$. — Etwas löslicher als die Zr-Verb. HEVESY (I, 98; II, 7).

C. *Ammoniumhafniumoxalat.* $(NH_4)_4Hf(C_2O_4)_4$ [?]. — Man löst 1 Mol. $Hf(OH)_4$ in 4 Mol. Oxalsäure, neutral. mit NH_3 und konz. im Vakuumexsikkator. — Etwas löslicher als die Zr-Verb. HEVESY (I, 100).

Hafnium und Kalium.

A. *Kaliumhafniumsulfat.* — Quantitativ aus $Hf(SO_4)_2$-Lsg. durch übsch. K_2SO_4. — Leichter l. als die Zr-Verb. Durch Hydrolyse entstehen basische Salze. Ll. in Alkalicarbonaten, -oxalaten, -tartraten zu Komplexen. M. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377).

B. *Kaliumhafniumfluoride.* a) K_2HfFl_6. — Aus 1 Mol. HfO_2, 2 Mol. $(NH_4)HFl_2$ und 2 Mol. HFl. Umkrist. unter Zusatz von sehr wenig HFl in Ebonitgefäßen. G. v. HEVESY u. E. MADSEN (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 229). — Monokline Zwillinge. Brechungsindices $N_{(max)} = 1.461$, $N_{(min)} = 1.449$, G. v. HEVESY (*Chem. Rev.* **2**, (1925) 1), HEVESY (II, 21); um 0.005 größer als die der Zr-Verb. G. v. HEVESY u. M. LÖGSTRUP (*Ber.* **59**, (1926) 1891). Löslichkeit größer (etwa 3% bei 20°) als die der Zr-Verb., G. v. HEVESY (*Chemistry Ind.* **42**, (1923) 990), v. HEVESY u. V. TH. JANTZEN (*Chem. N.* **127**, (1923) 353); in 1/8 n. HFl bei 20° 0.1008 Mol./l, in 5.89 n. HFl 0.1942. G. v. HEVESY, J. A. CHRISTIANSEN u. V. BERGLUND (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 74); HEVESY u. MADSEN.

b) K_3HfFl_7. — Reguläre Oktaeder. Brechungsindex 1.403. HEVESY; HEVESY u. LÖGSTRUP.

Hafnium und Natrium.

Natriumhafniumcarbonat. — Anscheinend weniger stabil als der Zr-Komplex. W. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377). [Vgl. Verf. 10. unter c) auf S. 792.]

Hafnium und Wolfram.

Hafniumwolfram. — Rührt man WO_3 mit $Hf(NO_3)_4$-Lsg. an, bringt zur Trockne und red. im H-Strom, so mengt sich dem W etwas HfO_2 und Hf bei. J. A. M. VAN LIEMPT (*Nat.* **115**, (1925) 194). Man erhitzt die gepreßten Stäbe in redd. Atm. auf 1200°, darauf in H oder anderm

redd. Gas el. auf Weißglut. Gloeilamp. u. van Liempt (*Austr. P.* 19367, 27. 8. 1924). — Hf bildet mit W eine feste Lsg., die weniger gut ziehbar als W ist. van Liempt.

Hafnium und Arsen.

A. *Hafniumarsenat.* $Hf_3(AsO_4)_4$. — Weniger l. in HNO_3 als $Zr_3(AsO_4)_4$. L. Moser u. R. Lessnig (*Monatsh.* 45, (1924) 324, 328).

B. *Hafniumfluorarsensäure.* — Wie die komplexe Fl-P-Verb. [S. 800]. van Arkel u. de Boer (196).

Hafnium und Antimon.

Hafniumfluorantimonsäure. — Wie die komplexe Fl-P-Verb. [S. 800]. van Arkel u. de Boer (196).

Hafnium und Zirkonium.

Zirkoniumhafniumfluorphosphorsäure. — Konzentrieren der Lsg. von $(Zr,Hf)(HPO_4)_2$ in HFl. — Kristalle, die leicht Salze bilden. Umkrist. der Säure und Salze erhöht den Gehalt an Hf. So liefert eine Säure mit 10 % Hf (vom Zr-Gehalt) beim ersten Krist. Kristalle mit 16 % Hf und eine Mutterlauge mit 7 %; das NH_4-Salz mit 10 % Hf beim ersten Krist. Kristalle mit 20 % Hf, beim zweiten mit 35; das K-Salz beim ersten Krist. solche mit 18 % Hf. Weniger ausgesprochen sind zum Teil die Unterschiede in der Löslichkeit der Hf- und der Zr-Verbb. bei den Salzen des Anilins; Pyridins, Na, Li, Ba, Mg, Zn, Ni, Cu. A. E. van Arkel u. J. H. de Boer (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 196).

THORIUM.

Zu S. 68, Literatur:

Chauvenet, E. *Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 425 [I[a]].

Owens, Th. *Chem. N.* **113**, (1916) 110). [Zusammenfassendes über Geschichte, V., Gewinnung, Chemie, Verw., Preis.]

II. Vorkommen. A. *Allgemeines.* — Auf S. 69 ist in den 2. Absatz v. o. an entsprechenden Stellen einzufügen: — Th ist radioaktiven Ursprungs. Mit U besteht genetischer Zusammenhang. G. Kirsch (*Ber. Wien. Akad.* [II[a]] **131**, (1922) 551 [II]); W. Riss (*Ber. Wien. Akad.* [II[a]] **133**, (1924) 91). — Ist typisch lithophil, V. M. Goldschmidt (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. 4, 18); geochem. verteilt wie Zr [S. 648], Goldschmidt; namentlich in der äußern (etwa 120 km starken) Silikathülle der Erde angehäuft. V. M. Goldschmid (*Z. Elektrochem.* **28**, (1922) 421).

Der Th-Gehalt von Gesteinen beträgt ($g \times 10^{-5}$ in 1 g) im Mittel bei sauren 2.05, neutralen 1.64, basischen 0.56. Das Verhältnis Ra : Th ist im allgemeinen 1.3 bis 2.7×10^{-7}, höher bei den sauren als bei den basischen Gesteinen. J. H. J. Poole (*Phil. Mag.* [6] **29**, (1915) 483). — Im Boden von Halle: F. Viol (*Quant. Unterss. über Ra- u. Th-Gehalt des Bodens zu Halle a. S., Dissert., Halle* **1916**). Gehalt im Boden [woher?], ber. aus dem Verhältnis der Ra- zur Th-Emanation in der Bodenluft, 1.4×10^{-5} g in 1 g Boden, in Übereinstimmung mit dem gef. Gehalt. J. Satterly (*Proc. Cambridge Soc.* **16**, 514; *C.-B.* **1912**, II, 143). Von 13 radioaktiven Bodenproben aus Minnesota enthielten 5 in 1 ccm 41 bis 71×10^{-7} g Th, die übrigen 25 bis 34×10^{-7} (bei 62 bis 80 bzw. 13 bis 28^{-14} g Ra). J. C. Sanderson (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **39**, (1915) 391).

B. *Thorium führende Mineralien.* — Zu S. 69, Z. 2 im letzten Absatz. — A. Holmes u. R. W. Lawson (*Phil. Mag.* [6] **28**, (1914) 823). — An Th enthalten sehr viel: Erden aus Bröggerit (Karlshus); Freyalith von Langesundfjord; viel: Blomstrandin aus Saetersdalen; Erden daraus (Hitterö, Miask); Monazit aus Ånneröd, Kårarfved, Landsverk, Lilleholt, Narrestö, Ramskjaer; Tritomit aus Langesundsfjord; ziemlich viel: Erden aus Aegirin (Akmit) von Rundemyr, aus Alvit (Kragerö), aus Euxenit (Alve), aus Fergusonit (Sipylit) von Amherst (Virg.), aus Polykras (Hitterö), aus Samarskit (Aslakstaket), aus Yttrotantalit (Hattevik); Xenotim aus Ivedal; wenig: Erden aus Apatit (Kragerö, Spidsholt, Tvedestrand) aus Gadolinit (Frikstad, Hitterö), aus Thalenit (Högtveit, Ramskjaer), aus Yttrotitanit (Buö); Fergusonit (Högtveit); Hellandit (Lindvikskollen); Xenotim (Hundholmen, Narestö); [sehr wenig und Spuren s. Original]. V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. 5, 34). — Die Mineralien bilden keine Oxydations- und Zementationszonen. P. Krusch (*Z. prakt. Geol.* **15**, (1907) 129).

Zu S. 69, letzte Zeile. — Die Rolle des Th im Monazit ist durch zwanzigjährige Forschung noch nicht aufgeklärt. F. Zambonini (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 230).

Zu S. 70, Z. 2 v. o. — Alter des Thorianits aus Ceylon von einem V. 560 bis 600, von einem andern 420 bis 440 Mill. Jahre, hier und anderswo sehr wechselnd, meist bedeutend kleiner als das der Leitformation. G. Kirsch (*Naturw.* **11**, (1923) 372; II). Mittelprecambrische Pegmatite sind wohl 1020 Mill. Jahre alt. A. Holmes (*Phil. Mag.* [7] **1**, (1926) 1055). Th ist jünger als Pb in Mineralien. A. Holmes (*Nat.* **117**, (1926) 482).

Zu S. 70, Ende des 1. Absatzes. — Verhältnis U : Ra im Thorianit s. unter Th und U. Im Monazitsand kann der Gehalt an Th (seltener extremer Fall) auf das 83fache des U steigen. St. Meyer (*Ber. Wien. Akad.* [II[a]] **128**, (1920) 897). — Aufbereitungsprodd. zinn-

führender Sande aus Kelantan (Vereinigte Malaien-Staaten) mit 0.82 u. 2.10%; aus der Nähe von Kulim, S. Kedah, mit 1.50 ThO_2 (*Bull. Imp. Inst.* **11**, 243; *J. Soc. Chem. Ind.* **32**, (1913) 793).

Auf S. 70, 2. Absatz, bis S. 80, Ende von Abschnitt II., ist entsprechend einzufügen:

Aeschynit. — S. a. Ce, Nb, Th. — Hitterö (Norwegen), 15.52% ThO_2. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 389).

Ampangabeït. — S. a. S. 332 u. Nachträge. — Ambatofotsikely, Madagaskar, D. 3.7559, 1.30 ThO_2. L. Duparc, R. Sabot u. M. Wunder (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, (1913) 11).* — Ampangabe, Madagaskar, D. 3.97 bis 4.29, 2.50. Pisani bei A. Lacroix (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 195).

Ankylit. — [Nicht „Ancylit", wie S. 70.] — Basisches Carbonat des Sr und der Cermetalle. — Narsarsuk, Süd-Grönland, D. 3.95, 0.20 ThO_2. R. Mauzelius (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1900) 86; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 647).

Ånnerödit. — S. Samarskit. — Norwegen, 2.08% Th. Holmes u. Lawson (835).

Auerlith. — S. a. unter Th, Si, P.

Betafit. — S. a. V. des Nb und Nb, U, Ti. — Ambolotora, 1.30% ThO_2. A. Lacroix (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040). — Itasy-Provinz (Andibakely und Ambalahazo), Madagaskar, D. 3.75, 1.12 ThO_2. Pisani bei A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 233).

Blomstrandin. — Komplexes Metatitanatniobat. — S. a. bei Ta, Nb; Y, Nb; Er, Nb. — Hitterö (Urstad), nach Blomstrand 7.69 (4.28) % ThO_2. W. C. Brögger (*Vidensk. Selsk. Skrifter* **1906**, Nr. 6; *Bull. soc. franç. minér.* **30**, (1907) 457). — Ural, D. 4.681, 17.04%. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 949). — Wolhynien (nicht homogen), 7.6%. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1922**, 495 [II]).

Brannerit. — Im wesentlichen Titanouranouranyltitanat. — Aus den Goldseifen nahe Kelly Gulch, Stanley Basin, Mittel-Idaho, D. 4.50 bis 5.43, mit 4.1% ThO_2. Wells bei F. L. Hess u. R. C. Wells (*J. Franklin Inst.* **189**, (1920) II, 225).

Bröggerit. — S. a. Y, Th, Pb, U. — Anneröv, 4.95 Th. Holmes u. Lawson (835). — Borneo, $D.^{16}$ 9.057, im Mittel 5.01% ThO_2. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, 1203; *Z. Kryst.* **51**, (1913) 110; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, I, 23). — Moss (Norwegen), $D.^{16}$ 9.01, 5.03, Tschernik; 4.95 Th. Holmes u. Lawson.

Cleveït. — Arendal, 4.05 Th. Holmes u. Lawson (835).

Ellsworthit. — S. unter Ta,Nb,U. — Haliburon Co., Ont., D. 3.70, 0.10 ThO_2. H. W. Ellsworth (*Am. Miner.* **12**, (1927) 48).

Erikit. — Im wesentlichen Phosphatsilikat der Ceritmetalle. S. unter Di, Ce, La, Si, Al, Na, P. — Julianehaab (Grönland), D. 3.493, 3.26% ThO_2. Christensen bei O. B. Boeggild (*Medd. Grönl.* **26**, (1903) 93; *Z. Kryst.* **41**, (1906) 426).

Euxenit. — S. a. Er, Y, Nb, U, Ti. — Andibakely, Provinz Itasy, Madagaskar, 3.70% ThO_2. Pisani bei A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 233). — Cooglegong, Westaustralien, D. 5.37, 1.76. E. G. Simpson (*Rep. 12. Meeting Australas. Assoc. Advanc. Sc.* **1909**, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, I, 367 [I]); 3.8. E. S. Simpson (*Geol. Surv. W. Australia, Misc. Repts. Bull.* **48**, (1913); *Bull. Imp. Inst.* **12**, (1914) 500 [II]). — Moolyella, 5.03. Simpson (II). — Transvaal. H. Merensky (*Trans. Geol. Soc. S. Africa* **11**; *Z. prakt. Geol.* **16**, (1908) 489). — Vakinankaratra, D. 4.79, 2.80. Pisani bei Lacroix (84). — Wolhynien (nicht homogen), 1.3. Tschernik (II).

Euxenitpolykras. — Mattawan Township, Nipissing-Bezirk, Ontario, $D.^{21.1}$ 4.918, 0.97 ThO_2. H. V. Ellsworth (*Am. Miner.* **11**, (1926) 329; *C.-B.* **1927**, I, 1281).

Fergusonit. — Näheres unter Er, Y, Ta, Nb. — Berg in Råde, Norwegen, D. 4.97, 2.51% ThO_2. C. W. Blomstrand bei W. C. Brögger (*Miner. südnorw. Granitpegm., Kristiania* **1906**, 36). — Ceylon, D. 5.36, 2.48 ThO_2; D. 5.60, 2.18. G. S. Blake (*Colonial Reports* Nr. 37, Ceylon, **1906**, 36). — Cooglegong, West Australia, D. 6.236, 1.02 ThO_2. Simpson (I). — Madagaskar, zwischen Tamatave und Beforona, D. 5.58, 2.07 ThO_2, F. Pisani bei A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 312; *Z. Kryst.* **48**, (1911) 316); nahe Kitsamby, D. 4.98, 4.85. Pisani bei Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 130). — Naëgi, Mino-Provinz, D. 5.8, 2.91. Y. Shibata u. K. Kimura (*Japan. J. Chem.* **2**, (1923) Nr. 1; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 165).

Freyalith. — Norwegen, 6.33 Th. HOLMES u. LAWSON (832).

Gadolinit. — Radautal, D.[15] 4.298, 2.26 % ThO_2. J. FROMME (*C.-B. Miner.* **1917**, 305).

Hagatalit. — Hagata, Prov. Jyo, D. 4.4, 1.5 % ThO_2. K. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1925) 73).

Hatchettolith. — Antsirabe (Maharitra), Madagaskar, 0.96 % ThO_2. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 218).

Homilit. — Norwegen, 2.90 Th. HOLMES u. LAWSON (832).

Kordylit. — Fluoridcarbonat des Ba und der Ceritmetalle. — Narsarsuk, Südgrönland. 0.30 % ThO_2. R. MAUZELIUS (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1900) 86; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 647).

Malakon. — S. a. unter Zr und Si sowie Er, Y, Zr, Si. — Ambolotora (braunrot) und Ambatolampikely, Madagaskar (hellbraun), 0.8 und 1.16 ThO_2. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 200).

Marignacit. — S. a. Y, Ce. — Wausau (Wisconsin), 20.20 % ThO_2. S. WEIDMAN u. V. LENHER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **23**, (1907) 287).

Monazit. — S. a. Di, Ce, La, P. — In größern Mengen meist nur in Seifen, in Südafrika auf ursprünglicher Lagerstätte. P. KRUSCH (*Aufsuch. u. Bewert. von Erzlagerstätten* **1907**, 312). — Ständige Begleiter sind Turmalin, Olivin, Augit, Hornblende, Granat, Rutil, Zirkon, Titan- und Magneteisen. [Über Mineralien auf den Lagerstätten s. Original.] FRD. FREISE (*Österr. Z. Berg.-Hütt.* **59**, (1911) 284). — Alobaca, Bahia, 6.5 % ThO_2. S. J. JOHNSTONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914 55 [I]). — Ambatoarina (Madagaskar), D. 5.25, 1.05. A. LACROIX (*Compt. rend.* **160**, (1915) 724). — Ambatofotsikely, D. 5.2735, 11.23. L. DUHARC, R. SABOT u. M. WUNDER (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, (1913) 8). — Ampangabé (Madagaskar), 9.15. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 180). — Bandeira del Mello (Brasilien), 10.05. REITINGER (*Dissert., München* [Techn. Hochschule] **1902**, 24; *Z. Kryst.* **37**, (1903) 550). — Bom Jesus dos Meiras (Prov. Bahia), D. 5.162, 0.05. J. UHLIG (*C.-B. Miner.* **1915**, 38). — Cut Creek an der pazifischen Küste (Lagoonsande, Chromsande), 2 % Zirkon und Monazit. J. F. GRUGAN (*Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 79). — Canada, D. 5.23, 12.60 % ThO_2. GENTH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **38**, (1889) 203). — Carolina, 1.22. G. P. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 243). Wasch-Prodd. aus den sekundären Lagerstätten der nördlichen Flüsse, 3 bis 6.6. H. B. C NITZE (*Eng. Min. J.*; *Chem. N.* **71**, (1895) 181). — Ceylon führt an vielen Punkten, namentlich an der West- und Südküste, „*Nambu*", ein natürliches Anreicherungsprod. schwerer Mineralien (Ilmenit und Magneteisenerz mit Monazit, Granat, Zirkon, Rutil usw.) mit häufig unter 3 % Monazit, zuweilen 7, 9 und 12 %, bei Kudremalai 22 %, bei Bentota 47.5 % (4.15 ThO_2, 29.91 $(Ce, \ldots)_2O_3$, 0.18 U_3O_8). Reiche Pegmatite, aus denen das Nambu stammt, von den Moon Plains im Nuwara-Eliya-Gebiet enthalten 310 g Monazit in 1 t. Der körnige Monazit stammt dagegen von sauren Gesteinen der Granulit-Art. (*Bull. Imp. Inst.* **14**, (1916) 321; *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 88). Von Aninkanda, Morawak Korle, D. 5.20, 9.75 % ThO_2; Muladiwanella Durayakanda, Gilimale, D. 5.25, 9.49 %; Ratnapura, D. 5.23, 10.29 %; D. 5.47, 28.20 %. JOHNSTONE (I). — Espirito Santo, Brasilien, 6.06, JOHNSTONE (I); südliche Serra dos Aymorés, 9.23. F. FREISE (*J. prakt. Geol.* **18**, (1910) 145). — Groß-Krosse zwischen Friedeberg und Setzdorf (Östl. Schlesien), Kristalle, D.[20] 5.17. B. JEŽEK (*Ber. Böhm. Ges.* **1912**, Nr. 13; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, I, 392). — Idaho. SCHRADER (*Min. World.* **33**, (1910) 319). — Ishikawa, Iwaki-Provinz, Kristalle, D. 5.17, 11.08 % ThO_2. Y. SHIBATA u. K. KIMURA (*Japan. J. Chem.* **2**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 165). — Königswinter, im Granit des Trachyttuffs der Hölle. K. BUSZ u. M. WATERKAMP (*C.-B. Miner.* **1917**, 169). — Westlich von Miandrarivo, Madagaskar, D. 5.11, 9.15 % ThO_2. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 199). — Malaienstaaten: Kelantan, 9.41; Kulim, Kodah, 3.53; Pahang, 8.38; Puchong Babi, Keuring-Fluß, Perak, 3.40. JOHNSTONE. Aufbereitungsprod. aus der Nähe von Kulim, S. Kedah, 41 % Monazit (neben 39 Ilmenit und 20 Zinnstein). (*Bull. Imp. Inst.* **11**, 243; *J. Soc. Chem. Ind.* **32**, (1913) 794). — Marokko. (*Bull. Imp. Inst.* **18**, (1920) 29). — Nigeria. Nord-: Ekole, 5.00; Jarawafluß, Naraguta, 8.00; Kadera, mittlere Provinz, 3.20. Süd-: Ebarafluß, 5.50; Ibotostrom, Nsan Oban, 6.19; zwischen Ibotostrom und Ebarafluß, 2.30. JOHNSTONE (I). — Norwegen. In Pegmatitgängen des Südens 3.81 bis 11.57; in besonders frischen (gelbbraunen bis braunen) Kristallen am Hofe Mölland (Iveland), D. 5.24 bis 5.31, höchstens 1.1 [Th? oder ThO_2?]. J. SCHETELIG (*Norsk geol.* 2, Heft 3; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, II, 39). — Südafrikanische Union, s. Transvaal. — Transbaikalien, bis zu 17 % Monazit im Schlick der Kamenskaja-Goldseife, 8.20 % ThO_2. S. KUSNEZON (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 361; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, I, 24). — Transvaal

(mit Euxenit), Swasiland und auf der Farm Houtenbek bei Enkeldoorn. H. Merensky (*Trans. Geol. Soc. S. Africa* **11**, (1908); *Z. prakt. Geol.* **16**, (1908) 489). — Travancore (Indien), 2 Proben, 10.22, 8.65 % ThO_2. Johnstone (I). — Ural, D. 4.92 (Edwarsit), 17.95, Kersten (*Pogg.* **47**, (1839) 395); D. 5.14, 32.45. Hermann (*J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 112). — Vom nicht genannten Fundort, D. 4.93, 3.51. Aars (*Dissert., Freiburg* **1905**, 22).

Monazitsand. — Abbauwürdigkeit und Mächtigkeit der Lager in Brasilien, Carolina, Idaho, Colorado, Swaziland, Ceylon, Travancore (Indien). Gehalt an Th und seltenen Erden; Handel und Verwertung. 90 bis 95 % des Th (durchschnittlich 4.3 % im Sand) können gewonnen werden. Begleitmineralien finden sich im Monazitsand (nach D. geordnet): Quarz (2.65), Feldspat (2.5 bis 2.7), Turmalin (3.0 bis 3.2), Apatit (3.2 bis 3.25), Epidot (3.2 bis 3.5), Olivin (3.3 bis 3.6), Granat (3.8 bis 4.3), Rutil (4.0 bis 4.25), Zirkon (4.5 bis 4.7), Ilmenit (4.5 bis 5), Monazit (4.8 bis 5.3), Magnetit (5.16 bis 5.18), Au (15 bis 19). K. L. Kithil (*U. S. Dep. Interior, Bureau of Mines, Techn. Paper* **110**; *Chem. N.* **114**, (1916) 266, 275, 283). — Afrika, Nigeria 2.3 bis 8 % ThO_2, Nyassaland 7.1. Johnstone (II), Namalundo Hill bei Chimoro 7.1. Johnstone (I). Somaliland (südliches). E. Artini (*Atti dei Linc.* [5] **24**, I, 555; *C.-B.* **1915**, II, 97). Südafrikanische Union im Mittel unter 3 % ThO_2, bei Pretoria 3.5 bis 4.5, Swaziland 6.5 bis 7 % ThO_2. S. J. Johnstone (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) R., 373 [II]). — Amerika, s. Vereinigte Staaten. — Australien. 0.35 bis 4.12 % ThO_2, Johnstone (II); Richmond River 0.46. J. C. H. Mingaye (*Rec. Geol. Surv. N. S. Wales* **7**, (1906) 222; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 411). — Brasilien. Geologisches, Techn.-Statistisches und Wirtschaftliches über Monazitseifen im Grenzgebiete von Minas Geraes und Espirito Santo, besonders im Gebiete des Musiahé- und Pomba-Flusses. Fr. Freise (*Z. prakt. Geol.* **17**, (1909) 514). Im Durchschnitt 6.2 bis 6.4 % ThO_2, F. H. Lee (*Met. Chem. Engng.* **13**, (1915) 403); 10, zuweilen 30. Johnstone (II). Bahia 6.50; Espirito Santo 6.06 % ThO_2. R. C. Hennings (*Z. angew. Chem.* **33**, (1920) 218). — Carolina, Nord.: Bellewood (honiggelb) 2.32; Shelby (honiggelb) 1.19. C. Glaser (*Chem. Ztg.* **20**, (1896), 612). — Ceylon. An der Küste. Im Mittel 10, zuweilen 30, Johnstone (II); Niriella ganga 10.75. Johnstone (I). — Idaho. Gelber Sand reichlich im Idaho-Basin, nordöstlich von Boise City. W. Lindgren bei H. W. Turner (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **13**, (1902) 343). — Indien. Wie Ceylon, Johnstone (II); Travancore, 10.22, 8.65 % ThO_2, Hennings; nahe Quilon bei Travancore 4 % ThO_2. Anonymus (*Bull. Imp. Inst.* **9**, Nr. 2; *Min. Eng. World* **1913**, 484; *Metall* **10**, (1913) 465). — Japan. Naëgi, Mino-Provinz, radioaktiver Sand 70 %ig, 8.52 ThO_2. Shibata u. Kimura. — Malaienstaaten, 3.4 bis 9.4. Johnstone (II). — Nigeria, Nyassa, Somaliland, südafrikanische Union s. Afrika. — Vereinigte Staaten von Amerika bis 0.25 % ThO_2. Johnstone (II).

Monazit-Turnerit. — Moos, D. 4.89, 4.54 % ThO_2; D. 4.64, 9.20. Blomstrand (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 160; *Z. Kryst.* **15**, (1884) 99; *J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 266). — Virginia 18.60. Dunnington (*Am. Chem. J.* **4**, (1882) 138; *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **24**, (1882) 158).

Mosandrit. — Norwegen 0.70 % ThO_2. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, 903).

Nambu. — S. Monazit (Ceylon).

Nivinit. — Arendal 6.66 Th. Holmes u. Lawson (835).

Orangit. — Arendal 36 % ThO_2. H. H. Poole (*Phil. Mag.* [6] **23**, (1912) 183). — Landro 46.4 Th. Holmes u. Lawson (835). — Norwegen 49.44, 45.03 Th. Holmes u. Lawson (832).

Orthit. — Ambatofotsikely (Madagaskar) 5.76 % ThO_2, Pisani bei A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 231); D. 3.38, 2.37 %. G. Carobbi (*Atti dei Linc.* [6] **3**, (1926) 206). — Ceylon, Grant (nahestehendes Mineral) 0.38. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1913**, 163). — Falun 0.27 % 0.22 in einem in Feldspat eingesprengten. G. Tschernik (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, 285, 265; *Z. Kryst.* **47**, (1910) 292, 293). — Impilako am Ladogasee, 1.32 (ziemlich frisch, D. 3.20), 1.10 (stark zers., D. 2.84). R. J. Meyer (*Ber. Berl. Akad.* **1911**, 379).

Oyamalit. — Oyama, Prov. Iyo, Abart des Zirkons, D. 4.1, 0.6 ThO_2. K. Kimura (*Japan. J. Chem.* **2**, (1925) 81).

Pechblende. — S. Uraninit.

Plumboniobit. — S. unter Y, Nb, Pb, U. — Früheres Deutsch-Ostafrika. $D.^5$ 4.801 bis 4.813, 0.06 % ThO_2. O. Hauser u. L. Finckh (*Ber.* **42**, (1909) 2270).

Polykras. — S. unter Er, Y, Nb, U, Ti.

Pyrochlor. — S. unter Di, Ce, La, Ta, Nb.

Pyromorphit. — In 1 g 9.88×10^{-5} bis 1.17×10^{-4} g Th. M. BAMBERGER u. G. WEISSENBERGER (*Monatsh.* **36**, (1915) 169).

Samarskit. — Batum (Tschoroch), D. 5.485, 4.23% ThO_2. G. P. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **34**, (1902) 684; *N. Jahrb. Miner.* **1903** II, 191; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 627). — Borneo, ein verwitterter, von W. WERNADSKI als *Annerödit* angesprochen, weniger als 5% $ThO_2 + ZrO_2$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 607). — Ilmengebirge 3.62% ThO_2. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1921**, 439). — Norwegen, Ödegårdsletten, 2.51; Aslaktaket 2.59. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegmatite, Kristiania* **1906**, 142). — Ural, Miask, D. 5.6 bis 5.75, 6.05. E. DUBOIS (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **8**, (1905) 133). — Wolhynien (nicht homogen) 2.5. TSCHERNIK (II).

Scheelit. — (Phosphoreszenzspektrum des CaO). CH. DE ROHDEN (*Compt. rend.* **159**, (1914) 318).

Synchysit. — Fluoridcarbonat des Ca und der Ceritmetalle. — Narsarsuk, Südgrönland, 0.30% ThO_2. R. MAUZELIUS (*Bull. Geol. Inst. Upsala* **5**, (1900) 86).

Thalenit. — Åskagen (Värmland) 0.18% ThO_2. HJ. SJÖGREN (*Geol. Fören.* **28**, (1907) 93; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 102).

Thorianit. — S. a. Th und U. — Ambatomamty bei Betroka (Madagaskar), D. 9.33. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **37**, (1914) 176). — Ceylon, W. R. DUNSTAN (*Colonial Office Rep.* No. **74**; *J. Soc. Chem. Ind.* **29**, (1910) 1313); 65.37% ThO_2, W. JAKÓB u. ST TOLLOCZKO (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1911**, 558); etwa 60% Th, K. FAJANS (*Sitzungsber. Heidelberg, math.-nat. Kl.* **1914**, Abh. 11); 63.7, 67.1, 69.5, 69.4, 60.3 Th, HOLMES u LAWSON (835); 60 bis 80% ThO_2. S. J. JOHNSTONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) R., 373 [II]). — Transbaikalien, Boschogotscha, 61.2% ThO_2. S. D. KUSNEZOW (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 361; *N. Jahrb. Miner.* **1913** I, 24; *Z. Kryst.* **55**, (1915/20) 172). — Vom ungenannten Fundort 76.4, 77.52, 77.07 ThO_2, einschl. $(La,Ce,Di)_2O_3$, R. D. DENISON, GIMINGHAM, LE ROSSIGNOL (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, (1906) 385); in 3 Varietäten 58.37, 59.48, 78.00 ThO_2. OGAWA bei M. KOBAYASHI (*Sc. Rep. Tôhoku* **1**, (1912) 201; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, II, 12).

Thorit. — S. a. Th und Si. — Ceylon, 61.95% ThO_2, F. SODDY u. H. HYMAN (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 1402); 54.4, 59.2, 62.8 Th. HOLMES u. LAWSON (835). — Ceylon und Norwegen etwa 65% ThO_2. JOHNSTONE (II). — Norwegen 29.20, 49.43, 47.25, 14.20, HOLMES u. LAWSON (832); 50.05, 50.28 ThO_2. J. SCHILLING (*Dissert.* **1901**, 131).

Thortveitit. — Siehe Sc u. Si. — Äußerst wenig ThO_2. J. SCHETELIG (*C.-B. Miner.* **1911**, 721).

Toddit. — S. bei Ta, Nb, Fe, U. — Aus dem Sudbury-Bezirk, Ontario, $D.^{14.8}$ 5.041, 0.47% ThO_2. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **11**, (1926) 332; *C.-B.* **1927**, I, 1281).

Tritomit. — Norwegen 5.15 Th. HOLMES u. LAWSON (832).

Tscheffkinit. — Ambositra und Itrongahy (Madagaskar) 0.57 und 0.83% ThO_2. A. LACROIX (*Compt. rend.* **155**, (1912) 672). — Sabaragamuwa (Ceylon), D. 4.68, 2.61% ThO_2. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1913**, 365).

Uraninit (Uranpecherz). — Norwegen: Anneröv 5.28 Th; Arendal 3.65; Elvestad 7.46, 5.10; Hyggensaskillen 5.80; Skraatorp 7.9. HOLMES u. LAWSON (835). — Cardiff Township, HALIBURTON Co., ONT., D. 9.082, 11.40 Th. T. L. WALKER (*Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* **17**, (1924) 42; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1926**, I, 47). — Ostafrika, 0.4 und 0.3% Th_2O, W. MARCKWALD (*Landw. Jahrb.* **38**, Ergänz. V, 423; *C.-B.* **1909**, II, 928); Bezirk Morogoro, 0.53% Th, ST. MEYER (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **128**, (1920) 897); ebendaher, Lurkwengule im Ulugurugebirge, 0.20 ThO_2. KLÜSZ bei P. KRUSCH (*Z. prakt. Geol.* **19**, (1911) 83). — Parry Sound, Ont., 3.22% ThO_2. H. V. ELLSWORTH (*Can. Deptm. Mines, Geol. Surv., Summary Rep.* **1921**, Part D., 51; *Z. Kryst.* **60**, (1924) 146).

Uranothorit. — Arendal 45.5% Th. — Hitterö 42.8. HOLMES u. LAWSON (835).

Uranylsilikat. — Ostafrika 2.9% ThO_2. MARCKWALD.

Yttrotantalit. — Berg in Råde, Norwegen, D. 5.92, 0.67 ThO_2. BLOMSTRAND bei BRÖGGER (154). — Hattevik, Dillingo, Norwegen, D. 5.85, 0.81. BLOMSTRAND bei BRÖGGER. — Ratnapura-Gebiet, Ceylon, 1.52. G. P. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1913**, 721).

Zirkelit. — S. a. Th, Zr, Fe und Ti. — Ceylon; Provinz Sabaragamuwa, D. 4.47, 8.33% ThO_2; D. 4.32, 8.51%; D. 4.40, 0.32%. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* **16**, (1913) 309;

N. Jahrb. Miner. **1914** II, 189); 7.43 % ThO_2, G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 103); Provinz Walaweduwa, D. 5.2, 20.17 %; D. 5.0 bis 5.1, 20.44 %; D. 4.72, 18.78 %. Smith.

Zirkon. — Ceylon 0.01 % Th. Holmes u. Lawson (835).

III. Verarbeitung der Mineralien auf Thorium-Verbindungen. A. *Allgemeine Methoden.* a) *Aus Thorit oder Orangit.* — Zu S. 80, Z. 1 des letzten Absatzes. — Durch NaCl. Man erhitzt mit NaCl in einem sich drehenden Zylinder auf etwa 700°, verdichtet das verflüchtigte $ThCl_4$ und läßt den h. Rückstand in W. fallen, in dem sich weitere Mengen Th lösen. R. Mc Knight (*Am. P.* 912485; *Electrochem. Met. Ind.* **7**, (1909) 127).

Zu S. 80, Z. 4 v. u. — Man fällt die Lsg., die durch Abdampfen von Thorit oder Orangit (Pulvern ist unnötig) mit HCl, mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 110° und Aufnehmen mit angesäuertem W. erhalten ist, durch H_2S (Pb und Sn), kocht das Filtrat, oxydiert durch Br oder HNO_3, fällt durch Oxalsäure, wäscht durch Dekantieren, filtriert, wäscht und entfernt das Fe völlig durch eine zweite Oxalat-Fällung. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 210).

Zu S. 82, Ende des 1. Absatzes. — 4. Aufschließen des Thorits mit $COCl_2$. Die Rk. beginnt bei etwa 1000°, ist bei 1150° lebhaft. Die flüchtigen Chloride schlagen sich an den k. Teilen des App. nieder. J. Barlot u. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1154).

c) *Aus Monazit und -sand.* — So lies auf S. 82, Z. 1 im letzten Absatz und füge gleich an: — Der Th-Gehalt des Monazitsandes (4.3 %) kann zu 90 bis 95 % gewonnen werden (das Mesothorium zu etwa 50 %). K. L. Kithil (*U. S. Dept. Int.. Bur. Mines, Techn. Paper* **110**; *Chem. N.* **114**, (1916) 283; *Rev. gén. Chim. pure appl.* **19**, (1916) 113). — Über die Aufbereitung s. a. S. 386.

Zu S. 82, Z. 3 im letzten Absatz. — Man erhitzt Monazit mit konz. H_2SO_4, Soc. Minière et Industr. Franco-Brésilienne (*Engl. P.* 189698, 9. 2. 1922, Prior. 29. 12. 1921); Monazitsand mit rauchender H_2SO_4 zunächst auf 200° bis 230°, dann auf 300° bis 330°. Lindsay Light Co. (*Engl. P.* 151854, 19. 11. 1919); H. C. Mc Coy für Lindsay Light Co. (*Am. P.* 1366128, 30. 12. 1918).

Zu S. 82, Ende von Darst. 1. im letzten Absatz. — 1ª. Man erhitzt Monazitsand mit konz. H_2SO_4, E. L. Knoedler für Welsbach Co. (*Am. P.* 1361735, 1. 5. 1918), so hoch, daß H_3PO_4 in $H_4P_2O_7$ übergeht, und bringt noch h. in W., Knoedler, laugt mit W., in dem sich ThP_2O_7 nicht löst. M. A. Goltz u. Welsbach Co. (*Engl. P.* 112380, 14. 6. 1917; *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, (1918) A., 88). — 1ᵇ. Das nach magn. Entfernung des Ilmenits erhaltene Prod. (mit etwa 9 % ThO_2) wird weiter angereichert durch h. rauchende H_2SO_4 (mit 5 % überschüssigem SO_3). Man erhitzt 500 kg mit 475 kg H_2SO_4 unter Rühren in 3 bis 4 Stdn. auf 200° bis 300°, dann in 1/2 bis 1 Stde. auf 300° bis 350°, läßt die grünlich-gelbe steife Paste mehrere Stdn. unter Rühren abkühlen (etwa 950 kg), nimmt mit 9000 kg W. auf, rührt schwach, so daß die Th-Verb. aufgeschwemmt bleibt, während die schwereren kieseligen Bestandteile sich absetzen, dekantiert und filtriert, O. N. Berndt für Lindsay Light Co. (*Am. P.* 1329747, ert. 3. 2. 1920); kocht das unl. Th-Sulfatphosphat, mit NaOH, löst das rohe $Th(OH)_4$ in H_2SO_4 bei 60°, gibt langsam HFl hinzu, löst das $ThFl_4$ in h. Na_2CO_3-$NaHCO_3$-Lsg., fällt mit NaOH, löst in HCl und setzt in Anteilen H_2SO_4 zu, wobei sich $Th(SO_4)_2$-Kristalle abscheiden. Lindsay Light Co. (*Engl. P.* 179309, 3. 2. 1921). Lösen des $ThFl_4$ als Carbonat auch bei L. W. Ryan für Lindsay Light Co. (*Am. P.* 1307153, 8. 7. 1918); in h. H_2SO_4 (*Am. P.* 1307152, 29. 5. 1918).

Zu S. 82, Z. 5 v. u. — 3ª. Durch fraktionierte Elektrolyse der neutralen Nitratlsg. der Monazitbestandteile mit Diaphragma und Hg-Kathode unter kräftigem Rühren der Kathodenfl. läßt sich Th in den zuerst nieder-

geschlagenen Fraktionen der Hydroxyde stark anreichern. L. M. DENNIS u. A. B. RAY (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 174).

Zu S. 83, nach Darst. 4. — 4ª. Th wird durch $KMnO_4$ oder H_2O_2 gefällt. Man digeriert z. B. 20 T. Monazitsand mit 50 T. konz. H_2SO_4 bei 180° bis 200°, fügt die pastige M. zu 200 T. k. W., läßt absetzen, gießt zur Fl. schwache $KMnO_4$-Lsg., bis die Farbe bestehen bleibt, erhitzt langsam auf 90°, wäscht Ce und Säure fort, löst den Nd. in 50%ig. HNO_3 und verdampft in der Leere zur Krist. J. V. u. W. A. CLARKE (*Engl. P.* 120748, 21. 9. 1917); J. V. CLARKE (*D. R.-P.* 346764, 23. 11. 1919).

Zu S. 83, Z. 13 v. u. (Darst. 6.). — $Na_2S_2O_3$ ist am geeignetsten zur Trennung des Th von den seltenen Erdmetallen. HAUSER u. WIRTH.

Zu S. 84, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — 10ª. Kochen mit wss. NaOH. Schm. unnötig. P_2O_5 fast qantitativ gewonnen. CHEM. FABR. HEILIGENSEE DR. V. HELMOLT & DR. REMSE (*D. R.-P.* 315371, 20. 3. 1918).

Zu S. 84, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Monazitsand und C im el. Ofen. P. L. HULIN (*Franz. P.* 541657, 19. 2. 1921; *C.-B.* **1923**, II, 87). — 11ª. Man erhitzt ein Gemisch von 1 T. Monazit mit 1.1 T. Petrolkoks, 0.8 T. gelöschtem Kalk (damit beim Auslaugen mit W. eine leicht zerfallende M. erhalten wird) und 0.15 T. Flußspat, am besten im el. Ofen (1½ Stdn. mit 125 Amp. und 35 Volt), wobei P_2O_5 fortgeht und Si als $SiFl_4$ abdest., läßt abkühlen und an der Luft zerfallen oder trägt in W. ein, zieht mit HCl aus und fällt Th durch $Na_2S_2O_3$ oder anders. CH. BASKERVILLE für WELSBACH LIGHT Co. (*Am. P.* 1087099, 26. 2. 1912); BASKERVILLE (*J. Ind. Engng. Chem.* **4**, (1912) 821; *Chem. N.* **106**, (1912) 271). — 11ᵇ. Man entzündet die Mischung mit Ca oder Mg oder einem Gemenge beider durch Zündmasse (die Rk. verläuft in wenigen Min.) und behandelt die erkaltete M. mit verd. HCl. E. EBLER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) II, 438). Man verfährt so mit Rohsulfat und CaH_2 und zieht mit schwach sauren Lsgg., besonders verd. HCl, aus. E. EBLER (*D. R.-P.* 274874, 28. 2. 1913). — 11ᶜ. Durch Chlorieren mit $COCl_2$ kann Th aus Monazitsand besonders leicht entfernt werden. BARLOT u. CHAUVENET.

Zu S. 84, Ende des 2. Absatzes (Verf. 12.). — Die Trennung der im Monazitsande vorhandenen fremden Mineralien vom Monazit durch Schlämmen, Ausschleudern mit schweren Fll. und Schmelzen usw. befriedigt nicht. Ilmenit und Magnetit bleiben in der Mitte einer geneigten Glasröhre haften, die sich in geneigter Stellung in einem verhältnismäßig schwachen magnetischen Felde dreht. Aus dem Rückstande von Zirkon, Quarz, Feldspat und Monazit läßt sich letzterer durch ein hoch konz. magnetisches Feld ausziehen. Aus dem Reste setzt sich Zirkon bei der Ausschleuderung der Aufschwemmung in Bromoform schnell zu Boden. M. BALTUCH u. G. WEISSENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **88**, (1914) 90).

B. *Besondere Reinigungsmethoden.* — Zu S. 84, Z. 2 im 3. Absatz. — S. a. S. 391.

Zu S. 84, Z. 4 im letzten Absatz. — Man nimmt soviel $(NH_4)_2C_2O_4$, daß sämtliches Th in Lsg. geht und nur die seltenen Erdmetalle fallen, und scheidet Th aus dem Filtrat durch Ansäuern ab. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 486).

Zu S. 84, Z. 8 im letzten Absatz. — Vgl. a. Verf. 1. unter β) auf S. 159. — 1ª. Behandelt man die Oxalate mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., so geht Th in Lsg. neben den Y-Elementen, während die Ce-Elemente, Ca und Mg zurückbleiben. DAMOUR (*Ann. Min.* [5] **1**, (1852) 587; *Ann.* **84**, (1852) 237; *Pogg.* **85**, (1852) 555). — 1ᵇ. Th fällt aus Oxalat enthaltender sehr verd. Na_2CO_3-Lsg. beim Erhitzen. I. KREIDL (*Am. P.* 1232334 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 926). — 1ᶜ. Aus der Lsg. der Oxalate in $(NH_4)_2C_2O_4$ fällt HCl nur $Th(C_2O_4)_2$. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 980; *Chem. N.* **97**, (1908) 205).

Zu S. 85, Ende des 2. Absatzes. — S. a. das Sulfatverf. nach FREISE [S. 396, Verf. 1. unter c)]. Eine Trennung von La und Ce durch die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ in $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 oder K_2SO_4 ist unmöglich, denn es gehen auch geringe Mengen $La_2(SO_4)_3$ und $Ce_2(SO_4)_3$, in Lsg. Die Löslichkeit des $Ce_2(SO_4)_3$ in Na_2SO_4 wird sogar durch die Ggw. von $Th(SO_4)_2$ erhöht, und im Ungel. bleiben bis 5% $Th(SO_4)_2$. M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **24**, (1911) 254).

Zu S. 86, Ende des 2. Absatzes. — Messungen der Fällung von $ThCl_4$ und $CeCl_3$ durch NaOH mit der H-Elektrode ergeben, daß statt Kaliumazid viele Salze anderer schwacher Säuren benutzt werden können, wenn man nötigenfalls die Hydrolyse durch einen Übsch. an Säure regelt. J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 866).

Zu S. 87, Z. 4 v. o. — Das Ce ist durch zwei- oder dreimalige Wiederholung der Fällung zu entfernen. WYROUBOFF u. VERNEUIL (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1230; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 683). Th fällt aus sd. Lsg. quantitativ. R. HAC (8. *intern. Kongr. angew. Chem.*; *Chem. Ztg.* **36**, (1912) 1182). — 11ᵃ. Man versetzt schwach saure Th-Rohsalzlsg. (aus Monazitsand durch H_2SO_4) mit einem l. Fluorid oder HFl. Zweckmäßig wird zunächst ein Teil des Th gefällt, dann weiter verd. und der Rest abgeschieden. LINDSAY LIGHT Co. (*Engl. P.* 164581, 21. 4. 1920). — 11ᵇ. Unterphosphorsäure und ihre ll. Salze fällen aus sd. HCl-Lsg. Th, nicht andere seltene Erdmetalle. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT A.-G. (AUERGES.) (*D. R.-P.* 268866, 18. 8. 1911). Man fällt (anal.) aus 15 bis 20% freie H_2SO_4 enthaltender Lsg. F. WIRTH (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 1678). S. a. das anal. Verf. von ROSENHEIM [S. 394]. Der Nd. enthält auch Zr und Titan. M. KOSS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 697); O. HAUSER u. H. HERZFELD (*Z. anorg. Chem.* **84**, (1914) 92). Trennung von ihnen durch Überführen des Subphosphats in Phosphat oder Oxyd, Lösen in HCl und Fällen von $Th(C_2O_4)_2$. WIRTH. Man kann (mit $Na_4P_2O_6$) auch die neutralen Lsgg. der Aufschlußlaugen oder die schwach amkal. des Tartrats fällen. F. WIRTH (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 773). — 11ᶜ. Man kocht seltene Erdmetalle enthaltende $Th(NO_3)_4$-Lsg., die an HCl 0.3 n. ist, mit 5% ig. $Na_4P_2O_7$-Lsg., löst ThP_2O_7 in konz. H_2SO_4, verd., macht durch NH_3 alkal., dann durch HCl wie vor sauer, verfährt wie vor, gießt die verd. $Th(SO_4)_2$-Lsg. in 25% ige NaOH-Lsg., kocht, löst in HCl und fällt die k. verd. Lsg. mit Oxalsäure. R. J. CARNEY u. E. D. CAMPELL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1136). S. a. das Verf. von JOST u. WEINERT auf S. 394, Ende des 1. Absatzes. — 11ᵈ. Aus saurer Lsg. durch l. Natriummetaphosphat. L. W. RYAN für LINDSAY LIGHT Co. (*Am. P.* 1407441, 1. 7. 1918).

Zu S. 87, 2. Absatz, Ende von Verf. 13. — Bei Verarbeitung von Samarskit mit $K_2Cr_2O_7$ [vgl. S. 425, 531] wird ein ThO_2 erhalten, aus dem geringe Mengen CeO_2 durch andauerndes Kochen mit HCl und KJ nicht herauszulösen sind. Der CeO_2-Gehalt verändert die Löslichkeitsverhältnisse von ThO_2 und $Th(C_2O_4)_2$ erheblich. L. HERMANN (*Dissert., München* **1905**, 42).

Zu S. 87, Ende des zweiten Absatzes. — Es fallen nur etwa 35% des Th. Dem Nd. mengt sich Ce bei, das durch zwei- bis dreimalige Wiederholung der Fällung zu entfernen ist. WYROUBOFF u. VERNEUIL.

Zu S. 87, letzten Absatz, Ende von Darst. 16. — 16ᵃ. Sebacinsäure, die billig aus Ricinusölseife durch NaOH erhalten werden kann, gibt in neutraler $Th(NO_3)_4$-Lsg. einen sich schnell absetzenden und leicht filtrierbaren voluminösen körnigen Nd., während die seltenen Erdmetallsalze selbst beim Kochen nicht gefällt werden. Zum Arbeiten im großen geeignet. Quantitativ. T. O. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 281). [S. a. Verf. 9. auf S. 391.] Man neutral. eine Lsg. von 500 l eines Monazitsandaufschlusses (8.5 kg ThO_2) mit 16 kg MgO so, daß kein Phosphat ausfällt, versetzt unter gutem Rühren mit einer Lsg. von 7.6 kg Sebacinsäure in 300 l sd. W., filtriert h., wäscht mit sd. W., löst den wenig Verunreinigungen enthaltenden Nd. in H_2SO_4, fällt als Oxalat und wäscht mit h. W. die Sebacinsäure fort. Zu 92% wiederzugewinnen. Ausbeute 92.95% reines ThO_2. Das Sebacinat

kann auch mit h. 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. zers. werden. $Th(C_2O_4)_2$ oder $Th(CO_3)_2$ wird noch weiter gereinigt. O. Knöfler & Co. (*D. R.-P.* 266459, 3. 7. 1912). — 16[b]. Durch Fumarsäure. Über ihre Verwendbarkeit (anal. Meth.) s. auf S. 103. Aus neutralen Lsgg., die mit 40 Vol.-% A. versetzt sind, fällt die gesättigte Lsg. von Fumarsäure in 40%ig. A. außer Th nur Zr, Er, Ag und Hg. Fl. J. Metzger (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 907).

Zu S. 87, letzten Absatz, Ende von Darst. 17. — 17[a]. Phenoxyessigsäure ist zur Trennung von den seltenen Erden geeignet, da ein Übsch. aus neutralen Lsgg. nur Th fällt. L. A. Pratt u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1332).

Zu S. 88, Ende des 1. Absatzes. — 18[a]. Man fällt 10% Essigsäure enthaltende Chloridlsg., die einen kleinen Übsch. $(NH_4)C_2H_3O_2$ hat, mit Phenylarsonsäure, löst den Nd. in wenig HCl, wiederholt die Fällung, wodurch die mitgerissenen geringen Mengen der Cerit- und Ytteritelemente entfernt werden, und erhitzt im H-Strom oder fällt, verd. die HCl-Lsg. mit Oxalsäure und verglüht. C. James (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 209). [S. a. S. 824.]

Zu S. 88, 2. Absatz, Ende von Verf. 19. — Man sublimiert das aus Chloroform krist. Acetylacetonat in der Leere. G. Urbain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 223).

Zu S. 88, 2. Absatz, Ende von Verf. 20. — Über die Verwendbarkeit anderer aromatischer Basen zur Trennung des Th von den Ceritelementen s. S. 102, 479, 637.

Auf S. 88 ist an das Ende des vorletzten Absatzes anzufügen:

23. Reinigen von kolloiden Stoffen wie bei den seltenen Erdverbb. [Nachtrag zu S. 396].

C. *Endgültige Reinigung.* — 1. Man versetzt die 80° w. Lsg. von 13.33 g $Th(NO_3)_4$ in 600 ccm W. mit H_2O_2 (10 ccm 4%iges auf 0.5 g ThO_2), filtriert, wäscht Th_2O_7 gut mit h. verd. $(NH_4)NO_3$-Lsg., löst in 100 ccm HNO_3, dampft zur Trockne, wiederholt die Maßnahmen, pulvert und erhitzt 3 Tage auf 130°. Das Prod. enthält keine freie Säure mehr und hinterläßt beim Glühen rein weißes Oxyd. Gef. 55.08, 55.02% ThO_2 (ber. 55.00). R. L. Swan (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 781). — 2. Man führt reines für Glühkörperzwecke dargestelltes $Th(NO_3)_4$ in das NH_4-Doppelsalz über und krist. fünfmal unter jedesmaligem Entfernen der Lauge um. Ausbeute 14 g aus 100 g. Ph. Hoernes bei O. Hönigschmid u. St. Horovitz (*Monatsh.* **37**, (1916) 309). Nach übereinstimmendem Urteil von Fachleuten bestes und zuverlässigstes Verf. bei genügenden Mengen Material. Man krist. noch fünfmal aus dreimal dest. W. unter Konz. der mit HNO_3 angesäuerten Lsg., Kühlen mit Eis, stetem Rühren und Abschleudern in der Pt-Zentrifuge, löst das Salz (50% des angewandten), filtriert durch einen Pt-Gooch-Monroe-Tiegel, fällt die stark salpetersaure sd. Lsg. mit Oxalsäure, nutscht ab, wäscht, spült mit frisch dest. A. nach, trocknet in Quarzschalen und erhitzt in bedeckten Quarztiegeln im Muffelofen auf Rotglut. Hönigschmid u. Horovitz (310). [Ähnlich: O. Hönigschmid (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 20).] — 3. Man fällt aus der $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit H_2SO_4 wiederholt $Th(SO_4)_2,8H_2O$, entwässert, löst in Eis-W., fällt das Hydroxyd, führt in Nitrat über, versetzt mit HNO_3, fällt mit KJO_3, saugt ab und wäscht, löst in konz. HNO_3, fällt mit KJO_3, löst in NaOH oder in HCl unter Einleiten von SO_2 $(Th(SO_4)_2,4H_2O)$, fällt das Hydroxyd, führt in Nitrat über und fällt mit Oxalsäure. R. J. Meyer bei Hönigschmid u. Horovitz (311).

IV. Darstellung von metallischem Thorium. a) *Aus den Halogeniden.* — Zu S. 89, Ende von Darst. 1. — Wird Zutritt von Feuchtigkeit zum $ThCl_4$ und Oxd. von Na vermieden, so wird bei 750° in 5 mm Leere ein 92- bis 96.5%ig. Th erhalten. Man bringt in ein Glasrohr, durch das schnell CO_2 strömt, ein Eisenschiff unter eine obere Öffnung des wagrechten Rohrs, gibt durch diese $ThCl_4$

und übsch. sehr reines Na ein, leitet CO_2 jetzt durch die Öffnung ein, läßt das Schiffchen in ein an das Glasrohr angesetztes Eisenrohr gleiten, schließt an dessen anderem Ende einen Hahn, nimmt das Glasrohr ab, verschraubt schnell und evakuiert. Mit Li im Ni-Schiff entsteht Th_2Ni. CHAUVENET (I[a], 428). Bedingungen für gute Ausbeute wie bei Zr [S. 654]. Zweckmäßig [andere App. *a. a. O.*, 214] bringt man sorgfältig gemischtes reines wasserfreies $ThCl_4$ und sublimiertes Na in ein starkwandiges stählernes Gefäß, verschließt dieses dicht (Cu-Dichtung) durch Deckel mit Ventil, evakuiert, erhitzt bis zum Eintreten der Rk. (500°), schließt den Hahn, läßt die heftige Rk. zu Ende gehen und in der Leere abkühlen, entfernt Na durch A., wäscht mit W. derart, daß die Lsg. alkal. bleibt, dann mit A. und Ae. und trocknet durch Evakuieren. Im App. sind 300 g $ThCl_4$ auf einmal zu verarbeiten. Mit 55 % Ausbeute Th in Blättchen und kleinen Kügelchen. Der weniger reine Teil wird in ThO_2 und $ThCl_4$ zurück verwandelt, der reine durch Sieben in verschiedene Korngrößen getrennt. Gröbste Teile mit 99 % Th und 1 % ThO_2. D. LELY JR. u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 216). Man erhitzt ThO_2 mit S_2Cl_2, red. das $ThCl_4$ durch Na in der Leere bei 700° mit KCl und NaCl als Flußmittel und macht das fein verteilte Th kompakt durch Mengen mit Mg Feilicht, Verjagen des Mg im MgO-Tiegel und Behandeln des fein verteilten Th mit HNO_3, Waschen, Trocknen und Pressen. W. C. ARSEM für GEN. ELECTRIC Co. (*Am. P.* 1085098 (1913); *Met. Chem. Engng.* **12**, (1914) 197). Unter Ausgehen von ThO_2 s. unter b).

Zu S. 89, Ende von Darst. 3. — Die Rk. des Na mit dem Doppelchlorid ist schwächer exotherm als mit $ThCl_4$. LELY JR. u. HAMBURGER (210). — 3[a]. Aus Chlorid-, Sulfid- oder Phosphiddampf durch einen hoch erhitzten Metalldampfstrahl wie Zr [S. 656]. PODSZUS. Ca red. $ThCl_4$ bei 600° unter Erglühen. H. MOISSAN u. MARTINSEN (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1512). So Darst. im el. Vakuumofen. J. F. GOGGIN, J. J. CRONIN, H. C. FOGG u. C. JAMES (*Ind. Engng. Chem.* **18**, (1926) 114). Mg liefert ein Gemisch von MgO und ThO_2, Al eine Legierung. B. NEUMANN u. H. RICHTER (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 301).

Zu S. 90, Z. 6 v. o. — Elektrolyse eines Gemisches von $ThCl_4$ und KCl liefert anscheinend stark oxydhaltiges Metall. NEUMANN u. RICHTER. 4[a]. Elektrolyse einer Lsg. von $Th(OH)_4$ in Fluorborsäure, H_2SiFl_6 oder Kaliumlaktat. J. W. MARDEN, J. E. CONLEY u. TH. PH. THOMAS für WESTINGHOUSE LAMP Co. (*Am. P.* 1487174, 31. 7. 1922).

Zu S. 90, Ende des 1. Absatzes. — Die bei 150° entwässerten Verbb. sind zwar gegen W. weniger empfindlich als $ThCl_4$, liefern aber doch [durch Na] Th mit 7 % ThO_2. CHAUVENET (I[a], 429). — 6. Aus ThJ_4 durch thermische Dissoziation wie Zr [S. 656] rein. VAN ARKEL u. DE BOER (349); N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABR.

b) *Aus Thoriumdioxyd.* — Gleich hier hinter lies auf S. 90, Z. 1 des 2. Absatzes. — 1°. Man mischt 10.5 trocknes und feines (Sieb von 0.075 mm Maschenweite) ThO_2 mit 2.4 g Na und 5 g grob zerkleinertem dest. Ca, drückt in eine schmiedeiserne Bombe ein, verschraubt diese, bestreicht sie (zur Verminderung der Oxd.) mit Al-Bronze, trocknet den Belag, erhitzt im Gasofen (Rößler), bis im Rk.-Raum 950° erreicht sind, hält diese Temp. 20 Min., laugt mit 95 %ig. A. (30 ccm) bis zur Beendigung der ersten lebhaften Rk., dann mit 80 %ig. (300 ccm), der auf 100 ccm 25 g fein zerriebenes NH_4Cl enthält, wäscht das schwarze Pulver mit W., trocknet bei 60° in der Leere, erhitzt das 84 %ige Th mit 2 g Ca und 0.6 g Na wieder 20 Min. auf 950°, laugt und macht fertig wie vor. Ausbeute 90 % von über 96 %ig. Th. [Über Red. mit Ca und Na allein s. S. 832.] O. RUFF u. H. BRINTZINGER (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 272). Aus ThO_2 und Alkali- oder Erdalkalihalogenid durch Alkalimetall wie Zr [S. 654]. CACHEMAILLE. Beim Red. mit Ca werden 5 bis 10 % Trioxy-

methylen beigemischt. O. KNÖFLER & Co. (*D. R.-P.* 273218, 18. 10. 1912). [S. a. Ce in VI, 2.]

Zu S. 90, 2. Absatz, Ende von Darst. 1. — Man erhitzt ein Gemenge von gepulvertem ThO_2 mit etwa der doppelten äq. Menge Mg-Pulver oder -Feilspänen in einem O- und N-freien, zweckmäßig mit H gefüllten Autoklaven auf 600° und wäscht mit W., darauf mit verd. Säuren. So ist auch Zr zu erhalten. W. B. GERO für WESTINGHOUSE LAMP Co. (*Am. P.* 1602527, 18. 3. 1924).

Zu S. 90, 2. Absatz, Ende von Darst. 2. — 2[a]. Über Red. durch W s. ThO_2.

c) *Aus andern Thoriumverbindungen.* — Zu S. 91, Z. 2 im 2. Absatz. — Das Th ist 92- bis 93%ig. ThH_4 aus $ThCl_4$ und LiH im H-Strom. CHAUVENET (I[a], 430). Durch Erhitzen oder Verbrennen von ThH_4-Gas als Spiegel, zweckmäßig unter Verdichten des ThH_4 in fl. Luft vor dem Erhitzen. A. KLAUBER u. J. MELL VON MELLENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 311, 314). Der Spiegel enthält kein Th; besteht zum größten Teil (neben P), wenn nicht vollständig aus Si. Er ist grauweiß, nach längerer Zers. mit gelben bis bräunlichen Stellen, in größerer Dicke braun bis braunschwarz. R. SCHWARZ u. E. KONRAD (*Ber.* **54**, (1921) 2132).

Zu S. 91, Ende von Darst. 3. im 2. Absatz. — Über die Verw. von Sulfid oder Phosphid s. a. PODSZUS unter a).

V. Atom, Wertigkeit und Charakter, Zerlegbarkeit und Umwandlung. — So lies auf S. 91.

A. *Atom.* — Zu S. 91, Z. 2 im letzten Absatz. — Praktisches Atomgew. für 1927: 232.1. DEUTSCHE ATOMGEW.-KOMM. (*Ber.* **60**, (1927) [B] 1). 232.15 (für 1920) statt 232.4 (für 1916). G. P. BAXTER für INTERNAT. AT.-GEW.-KOMM. (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 327).

Zu S. 92, Ende des 1. Absatzes. — Am wahrscheinlichsten 232.12 ± 0.014 nach 15 Bestt. $ThBr_4 : 4Ag$ und $ThBr_4 : 4\ AgBr$. Etwas weniger zuverlässig 232.15 ± 0.016 aus 12 Bestt. O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROVITZ (*Monatsh.* **37**, (1916) 333). Letztere Zahl auch bei O. HÖNIGSCHMID (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 20). — At.-Zahl 90 nach dem X-Strahlen-Spektrum. DE BROGLIE (*Compt. rend.* **162**, (1916) 597). — At.-Entropie bei 25° 13.6. G. N. LEWIS, G. E. GIBSON u. W. M. LATIMER (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1923) 1008). — Ordnungszahl 90.

B. *Wertigkeit und Charakter.* — Zu S. 92, Z. 15 v. u. — Vierwertig, denn das Äquivalent der Durchlässigkeit für X-Strahlen (0.8), hergeleitet aus der des ThO_2, spricht für das At.-Gew. 232 statt 116. L. BENOIST u. H. COPAUX (*Compt. rend.* **158**, (1914) 689; *Bull. soc. chim.* [4] **15/16**, (1914) 489).

Zu S. 93, Ende des 1. Absatzes. — Auf Zwei- oder Dreiwertigkeit deutet die Gelbfärbung durch Pyrogallolaldehyd [S. 823]. KASERER. — Die Koordinationszahl 8 scheint besonders charakteristisch zu sein. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 29). — Das Element Th enthält freie At., weil die mol. Anziehung ($\sqrt{a_p} \times 10^2 = 41$) sehr viel höher ist als die Restanziehungen bei den Verbb. J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* **1917**; *Z. anorg. Chem.* **104**, (1918) 142).

C. *Zerlegbarkeit und Umwandlung.* — Zu S. 93, Z. 2 im letzten Absatz. — Ist aufzufassen als Pb(Nb)ZrTi. H. COLLINS (*Chem. N.* **121**, (1920) 219).

Zu S. 93, Ende. — Ra-Emanation entw. aus $Th(NO_3)_4$-Lsg. CO_2 und etwas CO, so daß also C ein Zers.-Prod. des Th ist. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 624; *Am. Chem. J.* **42**, (1909) 150); mit F. L. USHER (*Ber.* **42**, (1909) 2930). CO_2 stammt aus einer C-haltigen Verunreinigung (Oxalsäure?), HERSCHFINKEL (*Compt. rend.* **153**, (1911) 255); nicht. W. RAMSAY (*Compt. rend.* **153**, (1911) 373). Linien von Umwandlungsprodd. (He) in den Spektren. H. NAGAOKA u. P. FUTAGAMI (*Proc. Imp. Acad. Tokio* **2**, 318, 324; *C.-B.* **1926**, II 3019). — Th [wohl aktives] als Stammelement anderer: S. SCHTSCHUKAREW (*Neue Anschauung. in d. Chemie, Lfg.* **9**, 61; *C.-B.* **1924**, II, 1877).

VI. Eigenschaften des Thoriums. A. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 94, Z. 4 v. o. — Feste zusammenhängende M.M. durch Entgasen und hohes Erhitzen im hohen Vakuum wie bei Zr [S. 657], WESTINGHOUSE LAMP Co. (*D. R.-P.* 439877, 18. 12. 1921; Prior. 21. 19. 1920); unter Verw. von Mg-Feilicht [Verf. 1. unter IV, a), S. 811]. ARSEN.

Zu S. 94, Z. 5 v. o. — Kristalle kubisch holoëdrisch. W. GRAHMANN (*Z. Kryst.* **57**, (1922/23) 69). Die röntgenkristallographische Unters. ergibt für den 4. atomigen Elementarbereich kubische Struktur und Aufbau aus 4 ineinander gestellten kubischen Gittern von 5.11 $\times$ 10^{-8} cm Kantenlänge. H. BOHLIN (*Ann. Phys.* [4] **61**, (1919) 421). Ähnlich A. WEISSENBERG (*Z. Kryst.* **62**, (1925) 48); R. A. SONDER (*Z. Kryst.* **57**, (1922/23) 617). Cu-Typus, flächenzentriertes Würfelgitter, V. M. GOLDSCHMIDT (*Z. Met.* **13**, (1921) 449), mit 5.04 Kantenlänge des Elementarwürfels. A. W. HULL (*Phys. Rev.* [2] **18**, (1921) 88; *Physik. Ber.* **3**, (1922) 519). Radius des Ions 1.10 Å, des neutralen At. 1.82. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 38, 39) [nach Unterss. gemeinsam mit T. BARTH, G. LUNDE u. W. ZACHARIASEN]. Nach den Strukturdimensionen ähnlich Ce^{IV}, weil diese sich mit steigender Kernladungszahl vermindern; aber nicht sehr ähnlich, weil ein Teil dieser Kontraktion kompensiert wird. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE *Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **7**, 54).

Zu S. 94, Z. 9 v. o. — Nach (1) unter IV, a) [S. 810] 92- bis 96 %ig. Th als schwarzes Pulver, CHAUVENET (I[a], 430); bleigraue Körner, die sich im Achatmörser zu einem metallglänzenden Spiegel verreiben lassen. Sehr duktil. LELY JR. u. HAMBURGER (220). Pressen ergibt Stäbe von ziemlich großer Festigkeit und hohem Metallglanz. Diese sintern, nach 30 Min. langem Erhitzen im evakuierten Porzellanrohr auf 1100°, durch Erhitzen im Vakuumofen [Abb. im Original] mit Wechselstrom zu kompakten Stäben zusammen, die sich schon in der Kälte zu kleinerem Dm. aushämmern lassen. LELY JR. u. HAMBURGER (218).

Zu S. 94, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Nach (6) unter IV, a) duktil. VAN ARKEL u. DE BOER.

Zu S. 94, Ende des 1. Absatzes. — Nach (1) unter IV, c) Spiegel, unweit der Erhitzungsstelle als brauner scharfer amorpher Ring, der in Schwarzbraun und Braun übergeht; an Stellen der höchsten Hitze grau kristsch., u. Mk. Lamellenstruktur und Metallglanz. Fl. ThH_4 gibt einen braunen bis grauen kräftigen Spiegel beiderseits und innerhalb der Erhitzungsstelle. KLAUBER u. MELL VON MELLENHEIM (311, 315). [S. a. unter IV., c), S. 812.]

Zu S. 94, Z. 8 im letzten Absatz. — D. des pulvrigen 99 %ig. 11.2. LELY JR. u. HAMBURGER (220). D_0. ber. 8.16 (?). J. J. VAN LAAR (*Akad. Amst.* **20**, (1918) 492; *Z. anorg. Chem.* **104**, (1918) 142). Atomvol. 19.4. A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 290).

Zu S. 94, Z. 8 v. u. — Spez. Wärme bei etwa 50° abs. 0.0197, At.-Wärme 4.58. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* [A] **89**, (1913) 158).

Zu S. 94, Z. 2 v. u. — Schmp. 1800°, PHYSIK.-TECHN. REICHSANST. (*Ann. Phys.* [4] **48**, (1915) 1034; *Z. Instrum.* **36**, (1916) 20; *Z. Met.* **12**, (1920) 67) [auch W. GUERTLER u. M. PIRANI (*Z. Met.* **11**, (1919) 1; **12**, (1920) 66)]; 1973° abs. F. BORN (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 310); für Pulver von v. Bolton (D. 11.3, 0.0153 % Fe) 1450°. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 666, 698). Beziehung des Schmp. zu dem anderer Elemente (nach den Wertigkeiten): E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 269). Der Th-Spiegel ist bei Rotglut nicht weiter zu treiben. KLAUBER u. MELL VON MELLENHEIM (312). Schm. und verdampft in hoher Leere auf einer Unterlage von W, durch die ein el. Strom geschickt wird. LELY JR. u. HAM-

BURGER (220). Verdampfungswärme 49 bis 63 WE. Sdp. 2000° bis 2500° abs. BORN. Kritische Temp. 2940° abs.; krit. Druck 330 Atm. VAN LAAR. Daraus ber. Sdp. bei Atm.-Druck 1840°. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 285). — Elektronen werden in el. Entladungsröhren von Kathoden aus Th oder Th-haltigen Stoffen (auch ThO_2) in größerer Menge als von Pt, C, W, Mo ausgesendet. ALLG. ELEKTRIZ.-GES. (*D. R.-P.* 311102, 1. 7. 1915, Prior. 15. 7. 1914) Die Aussendung von Elektronen durch eine Th-Glühkathode in Abhängigkeit von der Temp. hat eine Konstante, deren Wert mit dem theoretischen übereinstimmt. C. ZWIKKER (*Akad. Amst.* **35**, (1926) 336). Ein Überzug von Th auf W erniedrigt den Wert der Konstanten des letztern. S. DUSHMAN, H. N. ROWE, J. EWALD u. C. A. KIDNER (*Phys. Rev.* [2] **25**, (1925) 338). Die Aussendung (mit Th bedeckter W-Faden) ist bei 1500° abs. 10^5 mal größer als die des W und nimmt beim Bombardement mit positiven Ionen (Ar, Kr, He, H, Ne, Hg) gesetzmäßig mit der fortgestäubten Th-Menge ab. K. H. KINGDON u. I. LANGMUIR (*Phys. Rev.* [2] **22**, (1923) 148; *C.-B.* **1924**, I, 1626). Arbeitsfunktion der Elektronenemission 2.94 Volt. S. DUSHMAN (*Phys. Rev.* [2] **21**, (1923) 623).

Zu S. 94, Z. 2 v. u. — $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ diamagn. [S. 817.]

Zu S. 95, Z. 1 v. o. — Atommagnetismus $+16.0(?) \times 10^{-6}$. St. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 252).

Zu S. 95, Z. 2 v. o. — Hier lies: $+0.177 \times 10^{-6}$.

Zu S. 95, Z. 7 v. o. — Magn. Suszeptibilität bei 18° $+0.18 \times 10^{-6}$, 400° $+0.3 \times 10^{-6}$. F. H. LORING (*Chem. N.* **109**, (1914) 122). [Die Werte stammen wohl von HONDA.] Bei 18° $+0.08 \times 10^{-6}$. Die Suszeptibilität nimmt von —170° auf +400° zu. OWEN. — Aus Pulver gleicher Korngröße gepreßte Stäbe leiten el. schlecht, gut nach 30 Min. langem Erhitzen auf 1100° in der Leere. LELY JR. u. HAMBURGER (218). — Potential bei 18° (in $ThCl_4$) 1.747 Volt. NEUMANN u. RICHTER (301). Überspannung in 0.05 mol. $Th(C_2H_3O_2)_4$-Lsg., Säurestufe 3.8, an mit H_2SO_4 geätztem körnigem bei 25° 0.38 ± 0.01 Volt. A. THIEL u. W. HAMMERSCHMIDT (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 23). [Auch Beziehungen zu andern Elementen.]

B. *Chemisches Verhalten.* — Gleich hier hinter füge auf S. 95 im 2. Absatz ein: — Über katalytische Wrkg. s. im Abschnitt VII, B.

a) *Gegen Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen.* — Auf S. 95 im 2. Absatz an den entsprechenden Stellen einfügen: — Bei langem Aufbewahren in Zimmertemp., etwas oxd. LELY JR. u. HAMBURGER (220). — Oberflächliche Oxd. von 92- bis 96%ig. in O bei 25 Atm. in der Kälte. Entzündet sich in der Kälte beim Reiben oder bei 60° an der Luft. CHAUVENET (I^a, 431, 430). — Verbrennt in geschm. $KClO_3$ mit stark leuchtender Flamme. CHAUVENET (I^a, 431). — Oxd.-Wärme im Vergleich zu denen anderer Elemente (graphische Darst. als Funktion der At.-Geww.) bei W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **37**, (1914) 521; *Z. anorg. Chem.* **88**, (1914) 271).

b) *Gegen andere Gase und gegen Dämpfe.* — Zu S. 95, Z. 3 im letzten Absatz. — Bringt man Th in eine X-Strahlen-Kugel, die mit trockner Luft oder N gefüllt und so weit ausgepumpt worden ist, daß reine Elektronenentladung ohne positive Gas-Ionisation erfolgen kann, so erglüht es und erzeugt durch Absorption der Gase eine hohe Leere. Ähnlich können die Verunreinigungen aus Ar, Ne und verwandten Gasen entfernt werden. GENERAL ELECTRIC Co. (*Engl. P.* 109358 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1089).

Zu S. 95, Z. 8 v. u. — Cl bildet in der Kälte sehr langsam $ThCl_4$. CHAUVENET (I^a, 431).

c) *Gegen Wasser.* — Zu S. 96, Z. 1 v. o. — Grobe Körner sehr beständig gegen Wasser. LELY JR. u. HAMBURGER (220).

d) *Gegen Säuren.* — Zu S. 96, 2. Absatz. — Grobe Körner sehr beständig gegen verd. und konz. HNO_3. LELY JR. u. HAMBURGER (220). — Verd. H_2SO_4 ätzt grob-kristsch. Pulver. THIEL u. HAMMERSCHMIDT (20). — W. HCl entw. mit groben Körnern schnell Gas, ohne vollständig zu lösen. LELY JR. u. HAMBURGER (220).

e) *Gegen Alkalihydroxyde.* — Zu S. 96, Z. 2 im 3. Absatz. — Grobe Körner sehr beständig gegen Alkalilsgg. LELY JR. u. HAMBURGER (220).

Auf S. 96 füge nach dem 3. Absatz ein:

f) *Identifizierung des Thoriumspiegels.* — S. a. S. 812. — H_2S-Gas, W., Alkalien und Säuren wirken wie sonst. Gelbes Ammoniumsulfid verändert nicht. Die Lsg. in Königswasser gibt die mikrochem. kennzeichnenden Verbb.: $Th(SO_4)_2,8H_2O$ (spitz pyramidal oder kurz prismatisch durch Umkrist.); das Oxalat (lang gestreckte sechsseitige Täfelchen, auch stern- und büschelförmig). Oxd. mit HNO_3, Lösen in H_2SO_4 und Kochen mit stark salpetersaurer KJO_3-Lsg. liefert gelbes Jodat, l. im Übsch. des Fällungsmittels und (Unterschied von Zr) in Oxalsäure. KLAUBER u. MELL VON MELLENHEIM (312).

g) *Sorten.* — Grauschwarzes grobkörniges ziemlich luftbeständiges Pulver der Osram G. m. b. H. enthält 96 % Th. A. SIEVERTS u. E. ROELL (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 298).

C. *Kolloides Thorium.* — Zu S. 96, Ende des vorletzten Absatzes. — Über ein anderes Verf. von KUŽEL (*D. R.-P.* 193379) s. ds. Handb. III, **1**, 1210. — Man red. sd. Lsgg. (durch z. B. Hydrazinhydrat, Ameisensäure, Formaldehyd) bei Ggw. von Gelatose (dem durch längeres Kochen mit W. erhaltenen Umwandlungsprod. des Leims oder der Gelatine) oder setzt Gelatose nachträglich zu. A. CLASSEN (*D. R.-P.* 281305, 30. 3. 1913).

VII. Eigenschaften der Thoriumverbindungen im allgemeinen. A. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Optische Eigenschaften im allgemeinen.* — Zu S. 96, Z. 5 v. u. — Th-Verbb. spielen bei der Färbung mancher Mineralien eine Rolle, E. WEINSCHENK (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 375); keine oder nur eine äußerst geringe. W. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 403).

Zu S. 97, nach Z. 10 v. o. — Zeemaneffekt komplexer Linien: A. E. RUARK (*Phil. Mag.* [7] **1**, (1926) 977). — Im Funkenspektrum können falsche Dissymmetrien Zeemanscher Triplets entstehen. K. KÖRNER (*Physikal. Z.* **13** (1912) 797). — Im el. Flammenbogen ist ThO_2 guter Lichtspender. B. MONASCH (*J. Gasbel.* **53**, (1910) 1122). Der Bogen (25 Amp.; ThO_2 oder $ThFl_4$ in Höhlung der untern positiven Kohle) hat blauen Kern, gelbrote Hülle (0.25 mm stark 13 mm über der untern Kohle). Letztere wird gelbweiß (dick) mit roten Bändern, wenn die Höhlung vollständig zum Krater wird. WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 371).

Zu S. 97, Z. 19 v. u. im vorletzten Absatz (Bogenspektrum). — Niedrigste Spektraltherme: J. C. MC LENNAN, A. B. MC LAY u. H. GR. SMITH (*Proc. Roy. Soc.* [A] **112**, (1926) 76). — Verd. $Th(NO_3)_4$-Lsg. (1 : 10) gibt im Ultraviolett (bei 400 bis 350 $\mu\mu$) keine Absorptionsbande. J. H. GARDINER (*J. Chem. Soc.* **1926**, 1518).

Zu S. 97, Ende des vorletzten Absatzes. — Th liefert in einer Kathodenröhre nach Verschiebung der Antikathode vom alten Brennfleck ausgehendes sehr kräftiges bläuliches F l u o r e s z e n z l i c h t, das viel stärker als das des Brennflecks ist. [Röntgenspektrum im Original.] H. ROHMANN (*Physikal. Z.* **15**, (1914) 717). Fluoreszenz-Röntgenstrahlung: J. C. CHAPMAN (*Proc. Roy. Soc.* [A] **86**, 439; *C.-B.* **1912**, II, 176). Th erhöht die Phosphoreszenz von Erdalkalisulfidphos-

phoren. L. VANINO u. E. ZUMBUSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **80**, (1909) 69). ThO_2 lumineszierт auch bei hoher Temp. nicht, E. L. NICHOLS u. D. T. WILBER (*Phys. Rev.* **17**, (1922) 707); ThS_2 nicht unter Einw. von Kathodenstrahlen. Die rote Kathodolumineszenz des $MgSO_4$ wird durch $Th(SO_4)_2$ hellblau. W. ARNOLD (*Über Lumineszenz, Dissert., Erlangen* **1896**; *Wied. Ann.* **61**, (1897) 316, 318). Th, das sich in Cd-Dampf befindet, fluoresziert, wenn dieser durch einen Metallfunken zur Fluoreszenz gebracht wird. A. D. POWER (*Phys. Rev.* [2] **26**, (1925) 761). Dem Fluoreszenzspektrum nahe steht das Transformationsspektrum, das eine mit Th versetzte Phosphorsalz- oder Boraxperle im Augenblick der Trübung oder Klärung aussendet. E. L. NICHOLS, H. L. HOWES u. D. S. WILBER (*J. Opt. Soc. Amer.* **14**, (1927) 205).

Das Röntgenstrahlen- stimmt mit dem Corpuscular-Spektrum gut überein. M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* **173**, (1921) 1157). Siehe das X-Strahlen-Spektrum des Th bei DE BROGLIE (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1493, 1785; **162**, (1916) 596; **163**, (1916) 87 [Absorptionsbande]). Absorption in $Th(NO_3)_4$ und $ThCl_4$, W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 229; **101**, (1912) 824); in $ThCl_4$, G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 1487); in $(NH_4)_2ThCl_6$. A. E. LINDH (*Compt. rend.* **172**, (1921) 1175). — An $Th(NO_3)_4$ durch Absorption von Röntgenstrahlen erzeugte sekundäre und tertiäre Kathodenstrahlen: H. R. ROBINSON u. A. M. CASSIC (*Proc. Roy. Soc.* [A] **113**, (1926) 282; *C.-B.* **1927**, I, 1790). Absorptionsniveau (Term): H. R. ROBINSON (*Phil. Mag.* [6] **50**, (1925) 241). — K-Reihe: Kürzester Strahl im Vergleich zu dem anderer Elemente: M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* **163**, (1916) 88). Koeffizient für $K_\alpha = 0.28$ $(cm)^{-1}$, $K_\beta = 0.14$ $(cm)^{-1}$. R. LEDOUX-LEBARD u. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **163**, (1916) 667). Kritische Absorptions-Wellenlänge 0.1131; W. DUANE, H. FRICKE u. W. STENSTRÖM (*Proc. Wash. Acad.* **6**, (1920) 607); 127 $\left(\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = 2.979\right)$. M. SIEGBAHN u. E. JÖNSSON (*Physikal. Z.* **20**, (1919) 255). — L-Reihe: Kürzester Strahl: DE BROGLIE. Wird ThO_2 auf die Antikathode gerieben, so sind die Wellenlängen ($\lambda \times 10^{-8}$ cm): α_2-Linie 0.969, α_1 0.957, β_1 0.766, β_2 0.797, β_3 0.758, γ_1 0.654, γ_2/γ_3 0.635. M. SIEGBAHN u. E. FRIMAN (*Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 47; *Physikal. Z.* **17**, (1916) 17, 61). $\beta_5 = 1.2506$ Å, $\gamma_6 = 0.6301$. D. COSTER (*Phys. Rev.* [2] **19**, (1922) 20 [II]). Gemessen von SCHRÖR (SIEGBAHN): α_2 965.64 (965.24), ν/R 943.69; α_1 953 93 (953.42), ν/R 955.28; β_1 763.16 (762.59), ν/R 1194.08; β_2 791.56 (791.08), ν/R 1151.26; γ_1 651.51 (651.03) ν/R 1398.85. J. SCHRÖR (*Ann. Phys.* [4] **80**, (1926) 302). α_1 954.05, ν/R 955.16; β_2 791.92, ν/R 1150.71; β_1 763.50, ν/R 1193.45; γ_1 651.76, ν/R 1398.16. E. FRIMAN (*Z. Phys.* **39**, (1926) 825). Wellenlänge (und Glanzwinkel, Steinsalzkristall) nach M. SIEGBAHN (*Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin* **1924**): $3L_{\beta_3}$ 2287.77 : 3(23° 59.1′), $2L_{\alpha_1}$ 1906.84 : 2(19° 48.3′), $2L_{\beta_1}$ 1525.18 : 2(15° 43.4′). V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. 5, 15). Der Vergleich der Werte von β_5, γ_2 und γ_4 mit den kritischen Absorptions-Frequenzen [M_4 und M_5 s. a. bei COSTER (II)] ergibt die Gültigkeit des Stockes-Gesetzes. D. COSTER (*Compt. rend.* **172**, (1921) 1176; *Z. Phys.* **4**, (1921) 183). Massenabsorptionskoeffizienten: S. J. M. ALLEN (*Phys. Rev.* [2] **27**, (1926) 266). Verhältnis von Absorption zu Emission: W. DUANE u. R. A. PATTERSON (*Proc. Acad. Wash.* **8**, (1920) 509; *C.-B.* **1921**, III, 85). — M-Reihe: Pulvriges ThO_2 ergibt die Linien α, β, γ, von denen α bei Auflösung durch Steinsalzkristalle [Reflexionswinkel 9° 7′ und 8° 0′, M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* **158**, (1914) 1781)] wenigstens 2 Satelliten zeigt. $\alpha^1 = 4.143$, $\alpha = 4.12915$, $\beta = 3.9333$, $\gamma = 3.6565$, $\delta = 3.127$, $\varepsilon^1 = 3.006$. W. STENSTRÖM (*Dissert., Lund* **1919**; *Ann. Phys.* [4] **57**, (1918) 347). [Auch bei G. WENTZEL (*Naturw.* **10**, (1922) 369).] Außer diesen Linien noch ε_2 mit $\lambda =$ 2.85 Å. Die kritischen Spannungen (Mittel aus der kleinsten gef. Spannung, bei der eine Linie erscheint, und der höchsten, bei der sie nicht mehr erscheint) sind 3.3 Kilovolt (α), 3.5 (β), 4.0 (γ), 4.8 (δ), 4.8 (ε_1), 5.2 (ε_2). Sie stimmen mit den Absorptionsgrenzen M_1 bis M_5 überein, und zwar δ und ε_1 mit M_4, ε_2 mit M_5. P. A. ROSS (*Phys. Rev.* [2] **22**, (1923) 211; *C.-B.* **1924**, I, 1482). $M_1 = 3.721$, $M_2 = 3.552$, $M_3 = 3.058$, $M_4 = 2.571$, $M_5 = 2.388$. COSTER (II). Spektrum auch bei M. SIEGBAHN (*Compt. rend.* **162**, (1916) 787). Stokes-Gesetz trifft zu. M-Grenze (V/R) für $g_1 = 244.90$, $g_2 = 256.55$, $g_3 = 297.99$, $g_4 = 354.4$, $g_5 = 381.6$. D. OSTER (*Z. Phys.* **5**, (1C922) 139). — N-Reihe: Linien: N_7P_1 9.310, N_7P_2 9.427, N_7O_3 11.462, N_6O_2 11.542, N_5P_3 13.111, N_5O_2 13.181, N_5O_4 13.255 Å. V. DOLEJŠEK (*Z. Phys.* **10**, (1922) 129). Identifizierung der N-Linien auf Grund der L-Linien (Kurven auf Grund des Bohr-Coster-Schemas und des Moseley-Diagramms): V. DOLEJŠEK (*Z. Phys.* **21**, (1924) 111). Die sehr starke Linie β bei 45.3 Å., die mit der K_α-Linie des C zusammenfällt, tritt in 3

Ordnungen auf und verdeckt durch ihre Breite die O_δ-Linie bei 48.2 Å. α stark bei 51.5 Å. DAUVILLIER. — O-Reihe: δ = 48.2 Å (mittel, nur in 2. Ordnung), γ = 71.0, β = 121. A. DAUVILLIER (*Nat.* **118**, (1926) 551).

b) *Auerstrumpf* und *Gasglühlicht.* — So lies auf S. 97, Z. 1 im letzten Absatz.

Zu S. 97, Z. 9 v. o. — Der wirklich strahlende Körper in dem Gemenge ist Ce_2O_3,$2CeO_2$ [CeO_2, *a. a. O.*, 332]. A. FOIX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 319).

Zu S. 98, Z. 17 v. u. — Die beträchtliche Lichtemission der strahlenden CeO_2-Teilchen würde die Temp. der Flamme erniedrigen, wenn nicht die abgegebene Wärme durch das besser wärmeleitende ThO_2-Gerüst für das CeO_2 wieder nutzbar gemacht würde. E. PODSZUS (*Z. Phys.* **18**, (1923) 212).

Zu S. 99, Z, 2 v. o. — Das Leuchtvermögen hängt weniger von dem Verhältnis $ThO_2 : CeO_2$ (das bei dem gebräuchlichen Strumpf nicht das beste ist) als von der Oberflächendichte des CeO_2 ab. FOIX (333, 346).

Zu S. 99, Z. 7 v. o. — CeO_2 wirkt als O-Überträger bei der Verbrennung oder verstärkt die Elektronenemission des ThO_2, so daß die Gasionisation höher wird. Die katalytische Wrkg. auf die Verbrennung des Gases ist bei dem gewöhnlichen Gehalt an CeO_2 (0.96 %) am stärksten, sodaß schnellste Umsetzung und mithin die höchste Temp. an der Oberfläche des Strumpfes entsteht. R. L. SWAN (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 780).

Zu S. 99, Z. 8 v. u. — Die Strahlung des Auerstrumpfes ist keine eigentliche Lumineszenzerscheinung, weil ihre Stärke auch in den günstigsten Spektralbezirken unter derjenigen eines schwarzen Körpers von gleicher Temp. bleibt. Die Strahlung eines Röhrchens aus ThO_2-CeO_2-Gemisch, das auf eine el. zum Glühen gebrachte W-Spirale aufgesetzt ist, ist doppelt so ökonomisch wie die von ThO_2 bei gleicher wahrer Temp. PODSZUS.

Zu S. 100, Z. 11 v. o. — Entgegen RUBENS ist die Absorption im Blau nicht größer als im Rot. Die Erregung der selektiven Emission im Blau wird durch die Verbrennungsrk. beeinflußt. M. VON PIRANI (*Verh. d. phys. Ges.* **13**, (1911) 26).

Zu S. 100, Z. 12 v. o. — Die Helligkeit des Strumpfes hängt vom Gasdruck in der Röhre ab und wird am größten bei 0.045 mm. Sie steigt linear mit der Belastung. Das Verhältnis Helligkeit : Belastung nimmt mit letzterer zu. K. TEUCKE (*Physikal. Z.* **25**, (1924) 115).

Zu S. 100, Z. 15 v. o. — Im Ultraviolett bei 1550° und 1890° abs. ähnliches Emissionsvermögen und ähnliche Gestalt der Absorptionskurve wie ThO_2 [S. 831]. H. SCHMIDT-REPS (*Z. techn. Phys.* **6**, (1925) 322).

c) *Andere physikalische Eigenschaften.* — Die Salze sind usw. — So lies auf S. 100, 2. Absatz.

Zu S. 100, Ende des 2. Absatzes. — Abhängigkeit des Schmp. von Ordnungszahl und Anion: E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 262). — *Magnetisches:* K. KÖRNER (*Der Zeemaneffekt des Th, Dissert., Göttigen* **1913**). — $Th^{····}$ ist diamagn. R. LADENBURG (*Z. physik. Chem.* **126**, (1927) 141).

Elektrisches und Elektrochemisches. — Die el. Ladung von Gasblasen und Kolloiden kann durch Th-Salze umgekehrt werden. Gasblasen, deren el. Ladung in dest. W. negativ ist, werden durch etwa 6×10^{-6} n. Lsg. allmählich, durch etwa 8×10^{-6} sofort positiv. Dieselbe Erscheinung bewirkt kolloides $Th(OH)_4$, H. A. MC TAGGART (*Phil. Mag.* [6] **44**, (1922) 386). — Negative Kolloide scheinen schon durch äußerst verd. $ThCl_4$-Lsg. umgeladen zu werden, ausgenommen Kollodium. J. LOEB (*J. Gen. Physiol.* **6**, (1923) 215, 105; *C.-B.* **1924**, I, 1009, 1008). Vorzeichenwechsel der Ladung bei Se-Sol durch $Th(NO_3)_4$ und dadurch Ausflockung, vermindert durch KOH. H. R. KRUYT u. A. E. VAN ARKEL (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **40**, (1921) 169). Für die Ausflockung von Au-Sol ist der erste Grenzwert der Elektrolytkonz. bei neutraler $Th(NO_3)_4$-Lsg. 1/33 des Werts bei alkal. Im letztern

Falle ist kolloides $Th(OH)_4$ wirksam, das rote Flocken statt der blauen in neutraler Lsg. gibt. Auf die erste Zone folgt bei der alkal. Lsg. eine zweite der Nichtausflockung (peptisierter Purpur). Diese fehlt bei As_2S_3-Sol. H. R. KRUYT u. H. G. VAN ARKEL-ADRIANI (*Akad. Amst.* **27**, (1919) 658; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **39**, (1920) 609). [Vgl. a. H. R. KRUYT u. A. E. VAN ARKEL (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **39**, (1920) 615; *C.-B.* **1921**, III, 1263).] Durch Adsorption von $Th^{····}$-Ionen läßt sich positiv geladenes As_2S_3 und (in Ggw. eines Schutzkolloids) Sb_2S_3 erhalten. N. R. DHAR u. K. C. SENN (*J. Phys. Chem.* **27**, (1923) 376). Auch die Wand von Glas- und Quarzkapillaren wird umgeladen; schon 0.2 mg $Th(NO_3)_4.4H_2O$ in 1 l verringern die Ektroendosmose um etwa 50%. G. v. ELISSAFOW (*Z. physik. Chem.* **79**, (1912) 385). — Einfluß von $ThCl_4$ auf die Potentialdifferenz an der Öl-W.-Grenzfläche einer Ölemulsion: F. POWIS (*Z. physik. Chem.* **89**, (1914) 91, 186; *C.-B.* **1915**, I, 1294, 1295). Eine Öl-in-W.-Emulsion wird durch $Th^{····}$ in die umgekehrte übergeführt. SH. SW. BHATNAGAR (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1760). Die Umladung der Teilchen erfolgt (bei Paraffinöl-Emulsion) wahrscheinlich durch ihr Umhüllen mit Hydrolysen-Prod. Zunahme der Konz. an $Th(NO_3)_4$ ergibt zunächst Beständigkeit, dann Ausflockung, hierauf wieder Beständigkeit, die in hohen Konzz. von neuem abnimmt. H. LIMBURG (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **45**, (1926) 854). Gummigutt und Mastixsole werden in zwei Gebieten geflockt, die bei hoher Sol Konz. ineinander übergehen. A. BOUTARIC u. G. PERREAU (*Compt. rend.* **183**, (1926) 205). — Elektrokinetisches Potential von $Th(NO_3)_4$-Lsg. bei 10^{-7}, 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} mol. entsprechend — 3, + 21, 16, 4 Millivolt, thermodynamisches — 134, — 120, — 88, — 46. Entgegen KCl und $BaCl_2$ zeigen die Kurven kein Maximum (wohl wegen der stark antagonistischen Wirksamkeit des Th-Ions) und im zweiten Fall keinen Vorzeichenwechsel. H. FREUNDLICH u. G. ETTISCH (*Z. physik. Chem.* **116**, (1925) 408, 414).

Spez. Widerstand von $Th(SO_4)_2$-Lsg. s. S. 133. Aeq. elektrische Leitfähigkeit (Λ) und Temp.-Koeffizient c nach K. HOLMBERG (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1903/4) 26):

	Normalität	0.1	0.01	0.002	0.001	0.0005
$^1/_4$ $Th(SO_4)_2$	Λ_{18}	13.06	33.97	67.93	91.10	125.33
	Λ_0	7.86	19.97	38.29	51.84	71.40
	c	0.0368	0.0390	0.0430	0.0421	0.0420
$^1/_4$ $ThCl_4$	Λ_{18}	67.39	98.11	131.25	146.20	166.08
	Λ_0	43 30	58.71	74.80	82.41	93.20
	c	0.0309	0.0373	0.0419	0.0430	0.0434

— Zers.-Punkt für Th in n. $ThCl_4$ 0.38 Volt. HOLMBERG (18). Zers.-Spannungen neutraler h. Lsgg. für $Th(NO_3)_4$ zwischen Pt-Elektroden 1.87 Volt, zwischen Pt-Anode und bewegter Hg-Kathode 1.06 (1.01); für $ThCl_4$ zwischen Pt-Elektroden 1.94, L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1970; *Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 347); für n.$ThCl_4$ 1.69, HOLMBERG (10); bei 765° abs. 1.70, 818° 1.60, 872° 1.50, 925° 1.40; Temp.-Koeffizient 1.875 × 10^{-3}. B. NEUMANN u. H. RICHTER (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 301). — Überspannung des H s. S. 814. — Fraktionierte Elektrolyse s. S. 807. — Das Gemenge von ThO_2 mit CeO_2 (Auerstrumpf) hat auf die anodische Polarisierbarkeit der Kohle in geschm. NaOH keinen Einfluß. P. BECHTEREFF (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 864).

Die *Radioaktivität* der Halogenide und Oxyhalogenide für mehr als 0.010 g Th wird kleiner mit wachsendem Atomgew. der mit dem Th verbundenen Elemente. Mit wachsender Dicke der Schicht werden zunehmende Mengen der Strahlung von ihr aufgenommen. Unter 0.010 g Th fällt die Strahlung mit der des Th zusammen, so daß die Radioaktivität eine atomare Eigenschaft ist. CHAUVENET (I^a,486). — Die *Adsorption* von UX_1 aus Nitratlsg. durch Blutkohle wird durch $Th(SO_4)_2$ beeinträchtigt, A. RITZEL (*Z. physik. Chem.* **67**, 724; *C.-B.* **1909** II, 1911). Schon sehr kleine Mengen $Th(NO_3)_4$ genügen. Ein Gehalt von etwa 0.004 Millimol in 1 l erhöht die Aktivität der Lsg., nach der Adsorption um etwa 20%. Auch durch nachträglichen Zusatz von $Th(NO_3)_4$ kann UX_1 verdrängt werden. Dasselbe wie von U gilt vom $Cu^{··}$-Ion. H. FREUNDLICH, W. NEUMANN u. H. KAEMPFER (*Physikal. Z.* **15**, 537; *C.-B.* **1914** I, 14). Es ist gleichgültig, ob $Th(NO_3)_4$ gleichzeitig adsorbiert oder nachher zugegeben wird. Die Wrkg. ist viel geringer, wenn das $Th(NO_3)_4$ vorher mit Blut-

kohle geschüttelt worden ist, H. FREUNDLICH u. H. KAEMPFER (*Z. physik. Chem.* **90**, (1915) 681; *C.-B.* **1926** I, 323); nicht, wenn die Th-Lsg. sauer ist. Demnach sind für die Verdrängung des UX sehr maßgebend die in neutraler $Th(NO_3)_4$-Lsg. vorhandenen Kolloidteilchen. H. FREUNDLICH u. M. WRESCHNER (*Z. physik. Chem.* **106**, (1923) 366; *C.-B.* **1924**, I, 464). — $BaSO_4$ adsorbiert 80% des Th, wenn $BaSO_4 : ThO_2 = 28 : 1$. GL. D. KAMMER u. A. SILVERMAN (*J. Am. Chem Soc.* **47**, (1926) 2514). Adsorption von $Th(NO_3)_4$ an frisch gefällte Kieselsäure: M. R. MEHRORTA u. N. R. DHAR (*Z. anorg. Chem.* **155**, (1926) 298).

B. *Chemisches Verhalten der Thoriumverbindungen.* — Zu S. 100, Z. 5 im letzten Absatz. — [Katalytische Wrkgg. auch für Th.] — Die katalytische Wrkg. von ThO_2 auf die Verbrennung von Knallgas steigt durch Zusatz von CeO_2 zunächst und nimmt dann wieder ab. Die Konstante der Rk.-Geschwindigkeit ist 0.072 bei 0% CeO_2, 0.086 bei 0.51%, 0.105 bei 0.96%, 0.079 bei 8.99%, 0.045 bei 100%. R. L. SWAN (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 784). Kontaktmassen für die Darst. von H aus $CO \cdot H_2O$ Dampf-Gemischen enthalten zweckmäßig ThO_2. BADISCHE ANILIN- u. SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 279582, 24. 6. 1913; 293585, 14. 5. 1914). Die katalytische Wrkg. von ThO_2 auf H_2O_2 ist gering. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **162**, (1916) 702). ThO_2 katalysiert (im Gemenge mit andern Stoffen) die Synthese des NH_3, H. HARTER u. G. OEHLRICH (*Öst. P.* 91783, 12. 5. 1921); die Oxd. des N der Luft. J. A. A. AUZIES (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **15**, 233; *C.-B.* **1912**, II, 766).

Zu S. 100, Z. 7 im letzten Absatz. — Für die Vereinigung von SO_2 mit O sind schwach und stark geglühtes sowie gesintertes ThO_2 gleich brauchbar. L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 653).

Zu S. 100, Z. 10 im letzten Absatz. — Th beschleunigt die Adsorption von H und CO_2 durch N, CH. F. FRYLING (*J. Phys. Chem.* **30**, (1926) 818); an ihm ihre Umsetzung zu CH_4 und H_2O. W. W. RUSSELL u. H. ST. TAYLOR (*J. Phys. Chem.* **29** (1925) 1325). ThO_2 befördert katalytisch die Kondensation von C_2H_2 (auch C_2H_4) und NH_3. A. TSCHITSCHIBABIN (*J. russ. phys. Ges.* **47**, (1915) 703; *C.-B.* **1916** I, 920). ThO_2 oder eine Alkali- oder Erdalkalidoppelverbb. (z. B. $K_6Th(CO_3)_5$) als Katalysator bei der Darst. von Aceton aus Acetylen. Die Wrkg. läßt sich durch Erhitzen im Luft-W.-Dampfstrom regenerieren. ELEKTRIZITÄTSWERK LONZA (*Franz. P.* 561377; *Engl. P.* 192293, 24. 1. 1923, Prior. 26. 1. 1922). Alkoholen wird H_2O schlecht entzogen. SENDERENS. Aus $C_2H_5.OH$ wird unter gewissen Bedingungen erheblich Aldehyd gebildet, wenn ThO_2 nicht stark geglüht oder lange auf niedrigere Temp. erhitzt worden ist. In Ggw. von CO_2 wird eine beträchtliche Menge Acetat gebildet; in Ggw. von CS_2 bei 400° viel Äthylmerkaptan neben wenig hoch sd. Fl. F. A. SILFILLAN (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1325, 1332). Die Wrkg. des ThO_2 als Katalysator bei der Abspaltung von H_2O aus $C_2O_5.OH$ wird durch die Struktur nicht beeinflußt. G. R. LEVI (*Atti dei Linc.* [6] **2**, (1925) 422). Durch Katalyse mit ThO_2 konnten bei 250° aus A.-Dämpfen keine oder nur äußerst geringe Mengen Ae. erhalten werden. CH. BASKERVILLE (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 93). Die Katalyse an gefälltem $Th(OH)_4$ liefert aus A. etwa gleiche Vol. Aethylen und H bei 1 bis 6 mm Druck 2 : 1 Vol. G. I. HOOVER u. E. K. RIDEAL (*J. Am. Chem. Soc.* **49**, (1927) 104). [Über die Adsorption des $Th(OH)_4$ von Gasen s. S. 834.] ThO_2 begünstigt die Spaltung des Dampfes tertiärer Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe, A. KLING (*Compt. rend.* **152**, (1911) 702); das Überführen der Alkohole in Kohlenwasserstoffe (60% von C_2H_5OH bei 405°, von Butylalkohol bei 351° zers.; 10% CO_2) und in Amine (gute Ausbeute bei n. Butylalkohol, 380° bis 390°, auch viel Aldehyd, meist als Nitril), A. B. BROWN u. E. E. REID (*J. Phys. Chem.* **28**, (1924) 1077, 1067); ist (für

die Oxd. der Alkohole) ein schlechter Katalysator. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1909). Hexahydrophenol wird bei 300° in Ggw. von ThO_2 viel besser dehydratisiert als in Ggw. von Cu oder Ni; bei 200° ist die Oxd. etwa gleich der in Ggw. von Cu, niedriger als in Ggw. von Nickel. SH. KOMATSU u. B. MASUMOTO (*Mem. Eng. Kyoto* [A] **9**, (1925) 15; *C.-B.* **1926**, I, 1361). — Benzylalkohol und NH_3 geben in Ggw. von ThO_2 als Hauptprod. Benzyläther. K. W. ROSENMUND u. A. JOITHE (*Ber.* **58**, (1925) 2058). — Formaldehyddampf wird bei 400° an ThO_2 sehr schnell katalytisch zers. unter B. von CH_3OH in beträchtlicher Menge. H. TROPSCH u. O. BOEHLEN (*Abh. Kenntnis Kohle* **7**, (1925) 15). — ThO_2 wirkt als Kontaktstoff günstig auf den Zerfall von Ameisensäure in CH_2O und CH_3OH. K. A. HOFMANN u. H. SCHIBSTED (*Ber.* **51**, (1918) 1416). Ameisensäure beginnt sich bei 230° katalytisch zu spalten unter Entw. von 75% CO, 15% CO_2 u. 10% H, woneben im Kondensat Formaldehyd vorhanden ist, sodaß also von 100 Mol. HCO_2H 79 in CO_2 und H_2, 25 in CO und H_2O, 10 in HCOH, CO_2 und H_2O zerfallen. Steigende Temp. erhöht die Schnelligkeit der Zers. und ändert ihre Art. Bei 320° erhält man in 1 Min. 120 ccm Gas mit bedeutend mehr CO_2 (45%) und im Kondensat größere Mengen Formaldehyd (durch Zers. von primär entstehendem Methylalkohol). Über 350° nimmt die B. von Methylalkohol zu und steigt die Menge des H im Gase (durch Spaltung des Aldehyds in CO und H). A. MAILHE (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 806). Ameisensäuredampf wird bei 355° zu $CO_2 + H_2$, $CO + H_2O$ (mit geringen Mengen CH_4) und gelben fl. Prodd. (anscheinend mit CH_3OH). H. TROPSCH (*Abh. Kenntnis Kohle* **7**, (1925) 1). ThO_2 als Katalysator bei der Überführung von Buttersäure in Butyron: A. KOEHLER (*Bull. soc. chim.* [4] **15**, 649; *C.-B.* **1914**, II, 761). Benzoësäuredampf wird katalytisch an ThO_2 nur zum kleinen Teil in Benzol und CO_2 gespalten. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **159**, (1914) 217). — ThO_2 beschleunigt bei 400° die B. von Estern. Einfluß hat die Adsorption von W. [S. 832]. J. N. PEARCE u. A. M. ALVARADO (*J. Phys. Chem.* **29**, 256; *C.-B.* **1925** I, 2157). Bei 300° gute Ausbeute an Estern. MAILHE (777). — Umgekehrt wird bei höheren Tempp. als 300° die Spaltung der Ester durch ThO_2 begünstigt. So zerfallen bei 310° bis 320° Äthyl-, Propyl- und Isobutylacetat, Propylpropionat und Äthylcapronat in Keton, A. und gleiche Vol. CO_2 und C_nH_{2n}. Steigt die Temp. noch weiter, so bildet sich nur Keton, nicht A., und das Vol. des C_nH_{2n} ist doppelt so groß wie das des CO_2. Bei zu hoher Temp. treten CO und C_nH_{2n} durch Zers. von zuerst gebildetem Aldehyd auf. Benzoesäureäthylester spaltet sich oberhalb 400° glatt in Benzoesäure und Äthylen. MAILHE (778). Ameisensäurealkylester-Dämpfe liefern in Ggw. von ThO_2 (auch anderer Katalysatoren) HCN und Formamid. BAD. ANILIN- U. SODA-FABR. (*Engl. P.* 254787, 6. 4. 1925, Prior. 25. 8. 1924). Die Zers. von Äthylacetat wird durch ThO_2 katalysiert. Es entstehen $(CH_3)_2CO$, C_2H_5OH, C_2H_4, CO_2. SABATIER (*La Catalyse en Chim. Organ.* **1920**, 341). Das durch Glühen von $Th(NO_3)_4$ erhaltene gibt in 105 Min. bei 455° eine Wirksamkeit von 97% an CO_2, von 23% an C_2H_4, nach 6stünd. Erhitzen auf 455° 92 und 24%; das aus $Th(OH)_4$ bei der Rk.-Temp. gewonnene in 340 Min. bei 455° 94 und 78%. Auf Isoproplylacetat wirkt das erstere mit 93 und 76% Ausbeute. H. ADKINS u. A. C. KRAUSE (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 389). — Die B. von Ketonen aus org. Säuren und aus Estern wird durch ThO_2 sehr gut katalysiert unter Zwischen-B. basischer Salze. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 915; *Ann. Chim. Phys.* [8] **28**, (1913) 250, 253, 288, 340). — Die Zers. einfacher Glyceride (Triacetin und Tripropionin bei 420° bis 525°) wird durch ThO_2 katalysiert. F. L. SIMONS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1991; *C.-B.* **1926**, II, 1525). — ThO_2 katalysiert die Verseifung der Nitrile bei 420° durch W.-Dampf zu Säuren. A. MAILHE (*Compt. rend.* **171**, (1920) 245). — Halogen wird bei Substitution organischer

Verbb. durch Th äußerst schwach übertragen. C. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 391). Th (fein verteilt) ist zur Hydrogenisierung von Ölen unbrauchbar. L. HAMBURGER (*Chem. Weekbl.* **13**, (1916) 2). — ThO_2 und $Th(SO_4)_2$ beschleunigen photochemische Rkk. nicht. D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON (*Compt. rend.* **157**, (1913) 333).

Zu S. 100, Z. 10 v. u. — Die Hydrolyse ändert sich mit der Zeit, wohl weil das kolloide basische Salz oder $Th(OH)_4$ heterogene Systeme bilden. H. G. DENHAM (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 41). Sie geht bei $Th(NO_3)_4$ weiter als bis zum basischen Salz, bleibt aber unvollständig. F. HALLA (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 261). Hydrolysengrad (H'-Elektrode) von 0.01 mol. $Th(NO_3)_4$,$Th(SO_4)_2$, $ThCl_4$ bei 15° 5 bis 6%. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **127**, (1925) 2110 [II]).

Zu S. 100, Z. 7 v. u. — Mit wachsendem Zusatz von NaOH zu $ThCl_4$-Lsg. steigt die Spannung gegen die H'-Elektrode allmählich an, bis ein Nd. fällt (0.42 Volt), dann steil (ohne den schließlichen allmählichen Verlauf, den $ZrCl_4$ gibt) J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 866). Die Fällung beginnt, nahezu unabhängig von der Th-Konz. in 0.01 bis 0.001 mol. Lsgg. von $Th(NO_3)_4$,$Th(SO_4)_2$,$ThCl_4$ bei $p_H = 3.51$ bis 3.57 (bei den seltenen Erdlsgg. bei höheren Werten), die bei weiterem Zusatz von Alkali nahezu unverändert bleibt; führt zunächst zu basischen Salzen; erfordert, je nach dem Anion und Fällungsmittel (NaOH oder NH_3) 0.8 bis 2.2 Aeq. Alkali; ergibt, mit Ausnahme von $Th(SO_4)_2$, ziemlich schnell ein Gleichgew. Der Neutralpunkt wird bei 3.2 bis 3.6 Aeq. NaOH erreicht. Die basischen Salze werden teilweise, bei $Th(SO_4)_2$ offenbar sehr langsam, zers. BRITTON. Farbenumschlag von Phenolphthaleïn oder Methylorange erfolgt in Zimmertemp. bei $Th(NO_3)_4$: KOH = 1 : 3.54 (in Siedhitze 1 : 3.60), $Th(SO_4)_2$: KOH = 1 : 1.75. Ggw. von $MgSO_4$ ändert daran nichts. HALLA.

Zu S. 100, Z. 4 v. u. — Der Nd. durch NH_3 ist unl. in konz. K_2CO_3-Lsg., der durch K(Na)OH l., beide l. in gesättigter Lsg. von käuflichem Ammoniumcarbonat in NH_3. C. ARNOLD (*Ber.* **38**, (1905) 1174). $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ enthaltende Lsgg. werden durch Kochen mit NH_3 nicht gefällt. R. J. MEYER u. H. GOLDENBERG (*Nernst-Festschr.* **1912**, 302).

Zu S. 101, Z. 5 v. o. — H_2S scheidet ThO_2,aq. ab. Der Nd. fällt leichter als MnS, schwieriger als viele andere Sulfide. R. C. WELLS (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **609**; *C.-B.* **1916**, II, 840).

Zu S. 101, Z. 24 v. o. — $MgSO_4$ im Übsch. fällt aus sd. $Th(NO_3)_4$- oder $Th(SO_4)_2$-Lsg. $ThOSO_4,5H_2O$, das sich in weiterm Übsch. löst. HALLA (260).

Zu S. 101, Z. 20 v. u. — Wss. SeO_2 fällt wie Zr [S. 702], SMITH u. JAMES; auch aus schwach saurer Lsg. (0.4% HCl) quantitativ einen voluminösen Nd., der beim Kochen körnig wird. SUNG SZE BIU (*Verss. z. anal. Best. von Zr u. Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Hdschr. ohne Jahr], *Berlin* **1923** [?], 20). [S. a. unter Th und Se.]

Zu S. 101, Z. 17 v. u. — Von den Jodiden reagieren PJ_3 und SnJ_4 mit $ThCl_4$ nicht. T. KARANTASSIS (*Compt. rend.* **182**, (1926) 1393).

Zu S. 101, Z. 9 v. u. — $Na_2H_2P_2O_6$ fällt auch in stark saurer Lsg. (Unterschied von den seltenen Erden [S. 635].) M. KOSS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 686). [S. a. S. 809, 827].

Zu S. 101, Z. 5 v. u. — $Na_4B_2O_7$ wirkt im wesentlichen wie NaOH. 0.05 mol. Lsg. beginnt (18°) 0.01 mol. $ThCl_4$ bei $p_H = 4.70$ (gegen 3.51 für NaOH, EMK. 0.554 gegen 0.484) zu fällen. Dann sind 3.3 At. Cl des $ThCl_4$ durch

OH ersetzt. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 137, 140 [III]). — Kaliumfluorborat fällt nicht durch $Th(NO_3)_4$; vollständig beim Kochen mit einem geringen Übsch. von Na_2CO_3-Lsg. und Ansäuern mit Essigsäure. F. PISANI (*Compt. rend.* **162**, (1916) 793).

Zu S. 101, Z. 1 v. u. — Fügt man (18°) 0.1 n.Na_2CO_3 zu 0.01 n. $Th(NO_3)_4$, so beginnt ein Nd. bei $p_H = 3.35$ (EMK. 0.476) zu fallen und ist basisches Carbonat, weil p_H und EMK. den beim Versetzen von $Th(NO_3)_4$ mit NaOH auftretenden (3.51, 0.484) gleich sind. BRITTON (III, 142, 146).

Zu S. 102, Z. 2 v. o. — Beim Kochen von Natriumthoriumcarbonat-Lsg. mit viel übsch. Na_2CO_3 krist. zum Schluß mit dem $Na_2CO_3,10H_2O$ ein ll. Doppelsalz, das durch W. schon in der Kälte zers. wird. R. J. MEYER u. H. WINTER (*Z. anorg. Chem.* 68, (1910) 410).

Zu S. 102, Z. 10 v. o. — H_2SiFl_6 fällt in der Kälte Th aus schwach salzsaurer Lsg. (Unterschied von den Ceritmetallen), $Th(NO_3)_4$ l. Silicofluoride vollständig. PISANI (793).

Zu S. 102, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — K_2CrO_4 gibt Ndd. von basischen Chromaten oder vielmehr Gemengen (Adsorptionsverbb.) von $Th(OH)_4$ und $Th(CrO_4)_2$, deren Zus. mit Konz. und Temp. wechselt. Sie sind flockig und schwierig filtrierbar oder körnig und leicht zu filtrieren und zu waschen. Bei Übsch. an K_2CrO_4 ist die Fällung fast vollständig; bei geringen Mengen kann $Th(CrO_4)_2$ entstehen. $K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 gibt unvollständige Abscheidung von $Th(CrO_4)_2$, bei stärkerer Acidität $Th(CrO_4)_2,CrO_3$. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 1430, 1434 [I]). Der Nd. in 0.01 mol. $ThCl_4$ erscheint (18°) durch 0.05 mol. K_2CrO_4, sobald $p_H = 3.45$ oder EMK. 0.482. Da Fällung von $ThCl_4$ durch NaOH bei 3.51 bzw. 0.484 beginnt, liegt basisches Chromat vor. Wahrscheinlich verlaufen die Rkk. $ThCl_4 + 4H_2O \rightarrow Th(OH)_4 + 4HCl$ und $4HCl + 4K_2CrO_4 \rightarrow 4KCl + 4KHCrO_4$. $Th(OH)_4$ adsorbiert $HCrO_4$. [S. a. unter Th und Cr.] BRITTON (III, 126, 130).

Zu S. 102, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — BERZELIUS (*Berz. J.-B.* **10**, (1829) 98). Die Ndd. durch Natriumwolframat und -molybdat in $ThCl_4$ entstehen selbst in ganz verd. Lsgg. Ihre Menge ist dann aber klein, und sie laufen (auch beim Erhitzen, Zusatz von A. oder NH_4Cl) durch das Filter. F. R. M. HITCHCOCK (*J. Am. Chem. Soc.* 17, (1895) 536). — Ammoniummolybdat fällt bei Zimmertemp. aus essigsaurer Lsg. (20 ccm Eisessig und 300 ccm W.) quantitativ normales Molybdat. F. J. METZGER u. F. W. ZONS (*J. Ind. Eng. Chem.* **4**, (1912) 493). Alkaliheptamolybdate fällen $4(NH_4)_2O,ThO_2,12MoO_3,8H_2O$, in Ggw. von $(NH_4)NO_3$ aber $3(NH_4)_2O,ThO_2,12MoO_3,12H_2O$ bzw. die entsprechenden Na-Verbb. [S. diese.] G. A. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **22**, (1913) I, 781).

Zu S. 102, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Einw. von Ra-Emanation s. S. 812.

Zu S. 102, Ende des 1. Absatzes. — Luteokobaltsulfat liefert (in $Th(SO_4)_2$) einen gelben kristsch. swl. Nd. W. GIBBS (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 564). $K_3Co(CN)_6$ fällt $Th(NO_3)_4$, auch in stark konz. Lsgg.; beim Kochen nicht (Unterschied von den seltenen Erdelementen [S. 533, 580]). C. JAMES u. P. S. WILLAND (*J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916) 1498). — Cu_2O fällt aus sd. schwach HCl-saurer Sulfat- oder Chloridlsg., die über Cu-Drehspänen gekocht ist, quantitativ. Unterschied von Ce. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 525). — Th-Salze lösen die Hydroxyde der seltenen Erdmetalle und fast aller Metalle, die man im Thorianit und Uraninit findet. Man erhält mit Y, Fe, Pb, Zr völlig amorphe Prodd. von ganz besonderen Eigenschaften und kolloider Natur. B. SZILÀRD (*Compt. rend.* **145**, (1907) 464).

Zu S. 102, Z. 3 im letzten Absatz. — Organische Basen fällen (auf Kunstseide) quantitativ bei Ggw. von Hydrazinen. A. MÜLLER (*D. R-P.* 253791, 13. 11. 1910).

Zu S. 102, Z. 15 v. u. — Von aliphatischen Aminbasen und zyklischen N-Verbb. (in 10%ig. Lsg., wenn nichts anders vermerkt) geben viele mit $Th(NO_3)_4$ Ndd.: Mono-, Di-, Trimethylamin; Mono-, Di- (5%), Triäthylamin (5%); n-Propyl-, -Dipropylamin; Isoamyl, -hexylamin (2%); n-Heptyl-, Allylamin; Äthylendiamin (etwas l. im Übsch.), Propylendiaminhydrat (4%), Tetramethylmethylendiamin (4%), Trimethyltrimethylentriamin (5%); Methylhydrazin; Tetramethyl-, -äthyl-, -propylammoniumhydroxyd (letzterer teilweise l. im Übsch.); Cholin (2.5%), Neurin (2.5%), Äthanolamin (etwa 3%); Benzylamin (als $Th(OH)_4$), α-Picolin, 1, 3, 5 Collidin (3%), Piperazin (5%), Piperidin (4%), Nikotin (5%); Trimethylsulfiniumhydroxyd (4%), teilweise l. im Übsch. Keinen Nd. liefern Hexamethylentetramin, Glyoxalin (3%), Benzimidazol (etwa 1%), 3.5 Dimethylpyrazol (etwa 3%), Antipyrin, Urazol (etwa 1%). E. J. FISCHER (*Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **4**, Heft 2, (1925) 173). — Thionphenylcarbazid (5% in 60 gräd. A.) gibt weißen gelatinösen Nd., unl. in verd. Säuren, beim Erwärmen kastanienbraune (Fl. blau). Alkali liefert orangefarbene Fl., beim Ansäuren blau bis grünlichblau mit dunkelblauem Nd., der beim Erwärmen verschwindet. W. PARRI (*Giorn. Farm.* **73**, (1924) 207). Urotropin fällt aus $Th(SO_4)_2$-Lsg. Flocken, l. in verd. HCl. R. VIVARIO u. M. WAGENAAR (*Pharm. Weekbl.* **54**, (1917) 157). — Brenzcatechin (3 Mol.) gibt beim Eintragen von $Th(NO_3)_4$ (1 Mol.) in seine sd. wss. amkal. Lsg. einen kristsch. Nd. von Ammonium-tribrenzcatechin-thorat $C_6H_4O_2 : Th(O.C_6H_4.O.NH_4)_2, 7H_2O$. [S. 859.] A. ROSENHEIM u. O. SORGE (*Ber.* **53**, (1920) 938). In Ggw. von Pyridin entsteht $[Th(OC_6H_4O)_4]H_4, 2C_5H_5N$ als gelbes Pulver [S. 866]. R. WEINLAND u. H. SPERL (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1925) 72, 80). Pyrogallolaldehyd liefert eine leuchtend gelbe Fl., die beim Sulfat sofort, beim Nitrat nach einiger Zeit gelbe Flocken abscheidet. HNO_3, H_2SO_4 oder HCl entfärben ohne Trübung. H. KASERER (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 170). [Vgl. B. JOLLES und die Entgegnung von KASERER (*Chem. Ztg.* **42**, (1918) 291).] — Das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins (Cupferron) fällt, quantitativ aus essigsaurer $Th(SO_4)_2$-Lsg. W. M. THORNTON JR. (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **42**, (1916) 152; *Chem. N.* **114**, (1916) 13).

Zu S. 102, Z. 5 v. u. — $NaC_2H_3O_2$ fällt $ThCl_4$ nicht. Setzt man zu 100 ccm 0.01 mol. $Th(SO_4)_2$ allmählich 0.1 n. $NaC_2H_3O_2$, so beginnt bei 10 ccm eine Fällung von überwiegend basischem Sulfat. (p_H = 3.4, ber. für $Th(OH)_4$ 3.5), die bis 25 ccm stärker wird, bei 30 ccm sich klar löst. Die Lsg. enthält wohl basisches Thoriumacetat in besonderer Ionisation (bei 80 und 100 ccm $NaC_2H_3O_2$ nach p_H = 4.97 und 5.15, 1 5 und 1 9 Aeq. $C_2H_3O_2$ auf At. Th). BRITTON (III, 272).

Zu S. 102, letzte Zeile. — Milchsäure fällt Th-Lsgg. nicht, ebenso nicht Lsgg. von Ceritmetallen, wohl aber von Er. P. WAAGE (*Ges. Wiss. Christiania*, 25. Mai **1895**; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1072). — Sebacinsäure gibt in neutralen Th-Lsgg. quantitativ einen voluminösen körnigen Nd. [S. dagegen seltene Erdverbb., S. 636.] T. O. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 281). [S. a. S. 809.]

Zu S. 103, Z. 15 v. o. — Brenzweinsäure fällt k. neutrale $Th(NO_3)_4$-Lsg. nicht, sd. schnell quantitativ. SMITH u. C. JAMES (283).

Zu S. 103, Z. 20 v. o. — Asparaginsäure gibt in sd. neutraler $Th(NO_3)_4$-Lsg. einen nicht filtrierbaren Nd. SMITH u. JAMES.

Zu S. 103, Z. 24 v. o. — Weinsäure fällt basisches Tartrat von unbestimmter Zus. in Flocken. Die Fällung beginnt bei $p_H = 1.75$, wenn 27.5 ccm 0.112 n. Weinsäure zu 100 ccm 0.01 mol. $ThCl_4$ gesetzt sind. Die große H˙-Konz. stammt sicher von der durch Hydrolyse entstandenen HCl. BRITTON (III, 288).

Zu S. 103, Z. 26 v. o. — 0.01 n. $Na_2C_4H_4O_6$ macht $ThCl_4$-Lsg. (100 ccm 0.01 mol.) zunächst sauer, bildet von 25 ccm ab einen Nd. (bei $p_H = 2.15$ gegenüber 2.68 in der ursprünglichen Lsg.; p_H für $Th(OH)_4$ 3.5), der sich bei etwas mehr als 40 ccm (2 Mol.: 1 Mol. $ThCl_4$) wieder löst. Der Nd. ist die Verb. $Th(OH)_{2.62}(C_4H_4O_6)_{0.69}$ aq., die auch in Lsg. ist. Die Lsgg. werden durch Alkali nicht gefällt. Der Nd., den $1^1/_2$ Mol. $Na_2H_4C_4O_6$ in $ThCl_4$ geben, löst sich in Alkali und kann nicht wieder gefällt werden. Weinsäure löst die Verb. $Th(OH)_{2.62}(C_4H_4O_6)_{0.69}$, aq. erst, wenn der Übsch. bedeutend größer als der von $Na_2C_4H_4O_6$ ist. In beiden Lsgg. scheint der basische Komplex derselbe zu sein. BRITTON (III, 288). [S. a. S. 858.] In Lsg. sind kaum Salze einer komplexen Säure, denn das basische Tartrat löst sich in Alkali nur in Ggw. von $Na_2C_4H_4O_6$. Doch scheint eine Rk. zwischen dem basischen Komplex und den $[C_4H_4O_6]''$-Ionen einzutreten, wenn sie in genügend hoher Konz. zugegen sind. BRITTON (III, 290). — Schleimsäure gibt (nicht quantitativ) einen langsam filtrierenden Nd. SMITH u. JAMES.

Zu S. 103, Z. 27 v. o. — Nd. mit der roten essigsauren Lsg. des Nd., der bei schwachem Erwärmen eines Gemenges von Phenylhydrazin, Glukose und wenig verd. Alkalilsg. nach Zufügen von etwas Natriumnitroprussiat entsteht: W. PARRI (*Giorn. Farm.* **73**, (1924) 153).

Zu S. 103, Z. 20 v. u. — Gallussäure gibt eine Färbung, HARTMANN; keine. KASERER. [Vgl. S. 705.]

Zu S. 103, Z. 17 v. u. — Phenoxyessigsäure im Übsch. fällt fast quantitativ aus seinen neutralen Lsgg. Zur Trennung von den seltenen Erden geeignet. L. A. PRATT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1332). o-Nitrophenoxyessigsäure fällt weniger gut; Oxanilsäure neutrale Lsgg. (ebenso wie die der seltenen Erden) und schwach saure. SMITH u. JAMES.

Zu S. 103, Z. 14 v. u. — Einw. von Aurintricarbonsäure s. S. 827.

Zu S. 103, Ende. — Fällung wss. Albuminlsg. durch $Th(NO_3)_4$ und $ThCl_4$: A. W. THOMAS u. E. R. NORRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 501). — ThO_2 verhindert die Verseifung der benzoylierten Cyanhydrine durch Essigsäure. J. ALOY u. CH. RABAUT (*Bull. soc. chim.* [4] **19**, (1916) 44). — Phenylarsonsäure fällt beim Kochen viel Eisessig und $(NH_4)C_2H_3O_2$ enthaltende $ThCl_4$-Lsg. quantitativ (Unterschied von den seltenen Erden und andern Metallen), 10 % HCl enthaltende fast nicht. C. JAMES (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **43**, (1923) 209); A. C. RICE, H. C. FOGG u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 900, 898). [S. a. S. 810.]

C. *Physiologisches Verhalten.* — Auf S. 104 ist in den 1. Absatz an entsprechenden Stellen einzufügen: — S. auch Abschnitt VIII, B., e). — Für den tierischen und menschlichen Organismus unschädlich, A. FROUIN u. D. ROUDSKY (*Compt. rend.* **159**, (1914) 410). Th (etwas weniger ThO_2) fördert das Leben von Bakterien und Fischen, hemmt das von Pflanzen. W. v. BOLTON (*Z. Elektrochem.* **17**, (1911) 816). Die Verbb. sind ausgesprochene Gifte für Tiere und niedere Organismen, während die Salze der seltenen Erden [S. 642] weniger schädlich sind. Die Giftigkeit entspricht etwa derjenigen der Zr-Verbb.; für Aspergillus ist sie stärker. A. HÉBERT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 337; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1026). Pflanzliches und tierisches Protoplasma wird vergiftet, mehr als durch seltene Erdsalze [S. 642], denen die Th-Verbb. sich sonst ähnlich verhalten. Stärkere Wrkg. erfolgt auch auf Aufschwemmungen von roten Blutkörperchen, Bakterien und Schimmelpilzsporen sowie auf Eiweißsole. R. DOERR (*Kolloid-Z.* **27**, (1920) 227; *C.-B.* **1921** I, 689). — Die

Erregbarkeit der Nerven durch Momentan- und Zeitreize wird durch kurze Einw. von $Th(NO_3)_4$ gesteigert. D. JAHN (*Arch. Physiol.* **206**, (1924) 66). Spontan unregelmäßige Bewegungen des isolierten Uterus werden durch $Th(NO_3)_4$ (1 : 100000) in n. Tyrodelsg. geregelt. S. MAKI (*Biochem. Z.* **152**, (1924 (211). Die Verbb. bewirken Erschlaffung und Kontraktur der Muskulatur. O. M. BERNARDI (*Bull. soc. biol. eperim.* **1**, (1926) 246; *Ber. ges. Physiol.* **38**, 213; *C.-B.* **1927**, I, 1855); J. GUNZBURG (*Arch. intern. Physiol.* **26**, (1926) 21). — Die Salze schädigen die Zellen der Wurzeln höherer Pflanzen, kaum die der grünen Teile. C. ACQUA (*Arch. Farmacol.* **14**, 81; *C.-B.* **1912** II, 1471). Für Hefe nicht giftig. TH. BOKORNY (*C.-B. Bakteriol.* [II] **35**, (1912) 118). — $Th(SO_4)_2$-Lsg. fällt prompt die wss. Lsg. von Aspergillus fumigabus [s. a. oben] bei $^1/_{400}$ bis $^1/_{1000}$, am stärksten und schnellsten bei $^1/_{1000}$ bis $^1/_{2000}$, sehr schwach unter $^1/_{200}$ und über $^1/_{10000}$. A. SARTORY u. P. BAILLY (*Compt. rend.* **172**, (1921) 1257). — Das Wachstum wird benachteiligt unter gleichzeitigem Schütteln bei Konzz. 1 : 500 bis 1 : 1000; gefördert bei 1 : 5000 bis 1 : 10000. A. SARTORY u. P. BAILLY (*Compt. rend. Biol.* **86**, (1922) 601; **87**, (1922) 242); A. u. R. SARTORY (*Compt. rend. Biol.* **88**, (1923) 743). — Bakterienkulturen (meist auf Agarnährböden mit La und Ce) werden agglutiniert. A. SIMONINI (*C.-B. Bakteriol.* [I] **74**, (1914) 343; **75**, (1915) 398; *C.-B.* **1915**, I, 382, 619). Vergleich der Wrkg. nach den Anionen und mit andern Kationen: PH. EISENBERG (*C.-B. Bakteriol.* [I] **82**, (1918) 69; *C.-B.* **1919**, I, 103). [S. a. oben.] Leuchtbakterien werden durch $Th(NO_3)_4$ (wie durch $Ce(NO_3)_3$) beeinflußt. G. ZIRPOLO (*Riv. scienze nat. „Natura“* **12**, (1921); *Ber. ges. Physiol.* **16**, (1923) 527). Dysenteriebazillen werden durch $Th(SO_4)_4$-Lsg. 1 : 100 abgetötet. A. FROUIN u. A. MOUSSALI (*Compt. rend. Biol.* **82**, (1919) 973). $Th(NO_3)$ begünstigt bis 0.0004 g auf 1 ccm Bouillon die Entw. des Tuberkelbazillus. P. BECQUEREL (*Compt. rend.* **156**, 164; *C.-B.* **1913**, I, 830). Wirkungslos bei Tuberkulose. L. RÉNON (*Bull. gén. Thér.* **166**, (1913) 861; *Chem. Ztg.* **38**, (1914), II, 454); L. E. WALBUM (*Z. Immun.* [I] **47**, (1926) 213). Bakterzid und antitoxisch gegen Choleravibrionen. FROUIN u. ROUDSKY. Rote Blutkörperchen [s. a. oben] werden agglutiniert. Der Hämolyse wird in vitro bei präparierten Seren entgegengewirkt. A. FROUIN u. S. LEDEBT (*Compt. rend. Biol.* **72**, (1914) 1038). Eiweißflockung dreimal so groß wie durch die 20fache Menge $CeCl_3$. DOERR. Die Ausscheidung von Harnsäure wird durch 5 mikro-g Th-Salz (subkutan) nicht beinflußt. POMPEANI (*Compt. rend. Biol.* **90**, (**1924**) Nr. 1, 2). S. a. H. JASTROWITZ (*Biochem. Z.* **94**, 313; *C.-B.* **1919**, III, 235).

VIII. Verwendung des Thoriums und seiner Verbindungen. A. *Zur Herstellung von Gasglühlichtstrümpfen.* — Zu S. 104, 2. Absatz. — Zusammenstellung; E. STERN (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913), I, 806). — Über ein besonders elastisches ThO_2 s. KREIDL u. HELLER auf S. 87. Das Verhältnis $ThO_2 : CeO_2$ im Auerstrumpf ist (nach der entwickelten Formel) nicht das für die Strahlung günstigste. A. FOIX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **23**, (1911) 281). Weniger als 0.02 % SiO_2 in $Th(NO_3)_4$ machen die Glühstrümpfe übermäßig spröde. H. V. HODGSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **41**, (1922) 284). — Anw. für Kunstseide-Glühkörper. A. MÜLLER (*D. R.-P.* 253791, 13. 11. 1910); FR. WIRTH (*D. R.-P.* 254496, 21. 7. 1911). Als Skelett für Glühkörper mit eingelagerter leitender Seele. J. F. RAHTJEN (*D. R.-P.* 308036, 30. 11. 1913; Zusatz 321304, 30. 4. 1914; *C.-B.* **1918**, II, 694; **1920**, IV, 244). — Wiedergewinnung. P. LAMBERT (*Rev. Chim. ind.* **28**, (1919) 178).

B. Fernere Verwendung. a) *Als Kontaktstoff.* — So lies auf S. 104, Z. 1 im vorletzten Absatz und füge auf Z. 3 ein: — S. die Angaben unter B. auf S. 100 und 819.

b) *In der Metallindustrie.* — Zu S. 104, Z. 3 bis 7 im vorletzten Absatz. — ThO_2 als Zusatz beim Schm. von W und anderen Metallen mit hohem Schmp. zur Verhütung der Blasenbildung. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 275979, 4. 4. 1912; *Metall* **11**, (1914) 615). ThO_2 oder ThC_2 zur Herst. von Werkzeugstoffen. STAHLWERKE RÖCHLING-BUDERUS A.-G. (*Franz. P.* 609734, 24. 1 1926, Prior. 25. 2. 1925; *C.-B.* **1927**, I, 2012). Lagermetalle aus Pb, Sn, Sb erhalten kleine Th-Zusätze. C. F. BEYER (*Engl. P.* 22199, 16. 11. 1894); TH. GOLDSCHMIDT (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922). — Porzellanmassen mit ThO_2 statt Flintstein. R. F. GELLER u. B. J. WOODS (*J. Am. Ceram. Soc.* **4**, (1921) 842; *C.-B.* **1922**, II, 625).

c) *In der Beleuchtungsindustrie.* — Zu S. 104, Z. 7 bis 12 im vorletzten Absatz. — Wenig ThO_2 als Beimengung zu WO_3, aus dem W-Glühfäden [s. a. unter e)] hergestellt werden. A. JUST für GEN. ELECTRIC Co. (*Am. P.* 1585497, 23. 2. 1924). ThO_2 (bis 4 %) als Zusatz zu W-Glühfäden, um deren Rekrist. zu verhindern. JULIUS PINTSCH A.-G. (*D. R.-P.* 291994, 16. 10. 1913); W. BÖTTGER (*Z. Elektrochem.* **23**, (1917) 121); O. SCHALLER (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 71). Das ThO_2 (2 %) bleibt als solches in den Glühfäden, E. WEDEKIND (*Edelerd.* **3**, (1922) 109); wird teils red., falls die Glühtemp. hoch genug ist (2750° abs.),

teils in Th-Wolframbronze $Th(WO_3)_n$ [S. 874] übergeführt. C. J. SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 2236). Gallertartige Verbb. zum Legieren mit W-Draht während des Ziehens. WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*D. R.-P.* 276894, 16. 4. 1913). $Th(NO_3)_4$ wird mit Wolframoxyd oxdd. in einem el. Widerstandsofen zur Erzeugung eines Prod. erhitzt, das bei der Red. Glühfäden liefert. T.W. FRENCH JR. (*Am. P.* 1089757, erteilt 1914). Th-haltige W-Einkristalldrähte: VER. GLÜHLAMP. u. ELEKTRIZ.-GES. (*Oest. P.* 103904, 31. 12. 1924; *C.-B.* **1926**, II, 2336). Th-W für Glühfäden, H. u. U BRESLER (*Franz. P.* 447584 (1912); *Chem. Ztg.* **37**, (1913) II, 129); mit 95% W, J. A. YUNCK (*Am. P.* 1422019, 17. 1. 1913); W mit 1% Th und 0.05% Platin. H. KAISER für WOLFRAM-LAMPEN A.-G. (*Am. P.* 1167827; *Met. Chem. Engng.* **14**, (1916) 283). — Bei Herst. fester Körper aus Carbiden (z. B. des W) werden geringe Mengen Th zugesetzt. H. LOHMANN (*Engl. P.* 246487, 21. 1. 1926). — ThO_2 im Gemisch mit CeO_2 als poröse Leuchtmasse. ThO_2 wird vorher auf hohe Temp. erhitzt, z. B. 50% auf 800° und 50% bis zu 1800°. Als Bindemittel dienen Salze oder Säuren, die bei tiefer Temp. mit ThO_2 reagieren und sich nachher verflüchtigen. F. JOERLING (*D. R.-P.* 301611; 14. 9. 1914). Man kann sie auch durch O-haltige Gasgemische, CO_2 oder W.-Dampf entfernen. F. JOERLING (Zus. 306492, 14. 10. 1914). — Fein verteiltes Th im Gemenge mit seinem Nitrat oder Perchlorat als rauch- und geruchloses, spektralreines, sehr schnell abbrennendes Blitzlichtpulver. E. WEDEKIND u. GEKA-WERKE (*D. R.-P.* 293998, 24. 3. 1914). — $Th(OH)_4$ als Zusatz zur $Fe(OH)_3$-Reinigungsmasse für Leuchtgas. E. K. RIDEAL u. H. S. TAYLOR (*Engl. P.* 130654, 2. 3. 1918).

d) *Für elektrisch schlecht leitende und feuerfeste Massen.* — Zu S. 104, Z. 5 bis 3 v. u. im vorletzten Absatz. — ThO_2 zum Einbetten der Widerstandsdrähte el. Öfen. E. FUCHS (*D. R.-P.* 429386, 5. 12. 1924). — Als Isolator [s. S. 645]. Als Füllstoff für die Wände von Geldschränken u. dgl. SOC. BOURNISIEN, BEAU & CIE. (*Engl.* P. 244720, 22. 10. 1925, Prior. 16. 12. 1924). — Für feuerfeste Geräte wie ZrO_2. O. KNÖFLER & Co. [S. 669]; E. PODSZUS (z. Teil mit G. MASING) (*Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 153). Feuerfeste M.M. aus kolloidem ThO_2 und Phosphatlsg. wie bei Zr [S. 669]. WOLFSHOLZ. Man mischt 9 T. ThO_2 (bei 1700° bis 1900° geglüht), $1ZrO_2$, $1K_2ThFl_6$, K_2ZrFl_6, Kryolith od. dgl. und 0.5 H_3PO_4 (auch andere Säure), vermahlt feucht, fügt die gleiche Menge von feinst gepulvertem geglühten ThO_2 zu, verrührt mit W. zum Brei, formt, trocknet und brennt. J. W. MARDEN für WESTINGHOUSE LAMP Co. (*Am. P.* 1585779, 8. 3. 1922). — Zum Überziehen feuerfester Tongegenstände. H. HERZFELD (*D. R.-P.* 289992, 8. 2. 1914). 3% ThO_2 als Zusatz zu ZrO_2-Ofenfutter. O. RUFF (*Met. Erz* [2] **12**, (1924) 272).

e) *In der Heilkunde.* — Zu S. 104, Z. 3 bis 1 v. u. im vorletzten Absatz. — S. a. Abschnitt VII, C. — ThO_2 in Gemischen zum Sichtbarmachen (mittels Lumineszens) von ultravioletten Strahlen, O. VOGEL (*D. R.-P.* 221489, 4. 3. 1909); in kolloider Feinheit als Zusatz zur Emulsion photographischer Platten, die gegen Röntgenstrahlen und Strahlen aus radioaktiven Stoffen empfindlich sind. H. ARNOLD u. M. LEVY-DORN (*D. R.-P.* 290872, 28. 4. 1914). Th oder Th-Verbb. als Filterstoff für härteste Röntgenstrahlen. J. E. LILIENFELD (*D. R.-P.* 322213, 8. 2. 1919). Reines Th in Fadenform für Radio- und Röntgenstrahlenröhren (als Antikathode). WESTINGHOUSE LAMP Co. (*D. R-P.* 439877, 18. 12. 1921, Prior. 21. 12. 1920; *Chem. Ztg.* **49**, (1925) 918); C. RENTSCHLES u. J. W. MARDEN für CANADIAN WESTINGHOUSE Co. LTD. (*Can. P.* 258581, 13. 7. 1923; 258582, 8. 5. 1922). Die Fähigkeit der Glühkathode, Elektronen auszusenden, wird durch einen Th-Überzug erhöht. J. W. MARDEN, J. E. CONLEY u. TH. PH. THOMAS für WESTINGHOUSE LAMP Co. (*Am. P.* 1487174, 31. 7. 1922) In el. Entladungsgefäßen setzt man der W-Kathode Th oder ThO_2 zu und erhitzt auf 2200° bis 2300° abs., gegebenenfalls zunächst auf 2900° abs. ALLG. ELEKTRIZ.-GES. (*D. R.-P.* 311102, 1. 7. 1915 Prior. 15. 7. 1914). Man setzt dem W 2.5% ThO_2 und etwa 0.5% C zu. W. P. ZABEL für INTERN. GENERAL EL. Co. INC. (*Austral. P.* 21027, 16. 12. 1924, Prior. 18. 12. 1923). Durch Sensibilisieren mit 10% $Th(NO_3)_4$-Lsg. kann die Röntgenstrahlenwrkg. nach Schnelligkeit des Eintritts und nach Stärke der Rk. wesentlich gesteigert werden. PH. ELLINGER u. O. GANS (*Arch. exp. Path.* **95**, (1922) 291; *C.-B.* **1923**, I, 1046). Dies ist eine Folge vermehrter Elektronenemission. ELLINGER u. GANS (*Arch. exp. Path.* **110**, (1926) 295). — Zur Darst. einer guten Kontrastfl. setzt man zu der h. Lsg. von 10 g $Th(NO_3)_4$ in möglichst wenig W. 30 ccm 50%ige Natriumcitratlsg. langsam unter Schütteln, sodaß der weißliche Nd. sich wieder löst, neutral. vorsichtig mit n. NaOH, füllt mit W. auf 100 ccm auf, filtriert und sterilisiert. J. E. BURNS (*Bull. John Hopkins' Hospital* **1916**, 157; *C.-B. Chirurg.* **1921**, 540). — Th-Verbb. als Heilmittel gegen die Ruhr [s. a. S. 825], A. FROUIN u. A. MOUSSALI (*Compt. rend. Biol.* **82**, (1919) 973); $Th(SO_4)_2$-Lsg. (2%ig) zur Behandlung der Cholera (Tiervers.). A. FROUIN u. D. ROUDSKY (*Compt. rend.* **159**, (1914) 410). — Das Arzneimittel *Weninger 174* enthält Th, Mn, Uran. H. MENTZEL (*Pharm. C.-H.* **65**, (1924), 66). Therapeutische Verw. soll eine komplexe Verb. (10% Th) finden, die entsteht, wenn man die wss. Lsg. des aus

Tyrosin und Formaldehyd erhaltenen Prod. mit Essigsäure und $Th(OH)_4$ erwärmt, das Filtrat mit NH_3 neutralisiert und mit A. fällt. CHEM. FABR. FLORA (*Schweiz. P.* 113053, 13. 11. 1924; 113833, 7. 11. 1924; *Chem. Ztg.* **50**, (1926) II, 185). *Céthocal* s. bei den Ce-Verbb.

f) *In verschiedenen Industrien und im Laboratorium.* — Zu S. 104, Schluß des vorletzten Absatzes. — Für Rundfunkempfänger Th-Röhren mit Glühfaden aus W + ThO_2. Geringer Stromverbrauch. Regenerierbar. R. NELKENBRECHER (*Z. physik.-chem. Unterr.* **40**, (1927) 77). Zum Wasserdichtmachen wie seltene Erdsalze [S. 646]. BENNETT. — $Th(NO_3)_4$ zum Gerben. F. GARELLI (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 532). — Reinigen von Ölen. A. S. QUICK (*Engl. P.* 161813, 20. 3. 1920). Trockner für Lein- und Olivenöl. W. Mc D. MACKEY u. H. JUGLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 317). — Als Zusatz zu Treibmitteln und Sprengstoffen dient $Th(NO_3)_4$. K. SCHWAB (*D. R.-P.* 300727, 19. 3. 1915). — ThO_2 anstelle von MgO oder NiO zur Darst. von NH_3 und Cl oder HCl aus NH_4Cl. N. L. GR. WHITEHOUSE (*D. R.-P.* 202350, 27. 7. 1907). — $Th(OH)_4$-Gel als Filter auf porösem Träger. L. M. WOHLGEMUTH (*D. R.-P.* 310792, 22. 8. 1915). — Th zur Erzeugung einer hohen Leere und Reinigung von Edelgasen. GEN. ELECTRIC Co. (*Engl. P.* 109358 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 1088). — Dicarbonsäuresalze des Th bei der Gewinnung carbocyclischer Ketone (u. a. nach Moschus riechender). L. RUZICKA, M. STOLL u. H. SCHINZ (*Helv. Ch. A.* **9**, 249; *C.-B.* **1926**, I, 3031). — $Th(NO_3)_4$ als Reagens auf Fl′ (bis 0.01 g in 100 ccm), F. PISANI (*Compt. rend.* **162**, (1916) 792); zu seiner maßanal. Best. F. A. GOOCH u. M. KOBAYASHI (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **45**, 370; *Chem. N.* **117**, 255; *C.-B.* **1918**, II, 1078). Zur Best. von Fl in komplexen und unl. Fluoriden ist Titrieren mit $Th(NO_3)_4$ mit Purpurinfarblack als Endrk. nicht verwendbar. J. H. DE BOER u. J. BASART (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 213).

IX. Analytisches. — Zu S. 104, Z. 3 v. u. — S. a. S. 819.

A. Nachweis. — Zu S. 105, Z. 10 v. o. — Durch HJO_3 in stark saurer Lsg. R. J. MEYER u. H. WINTER (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 410); R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* **71**, (1910) 65). — Durch $Na_2H_2P_2O_6$ aus stark salzsaurer Th-Lsg. als flockiger Nd. Seltene Erden fallen nicht, wohl aber Zr und Ti. Es sind noch 0.0001 g ThO_2 in 1 ccm Lsg. bei Ggw. von 6% HCl nachzuweisen. M. KOSS (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 687). — Durch H_2SiFl_6 [S. 822]. — Durch 0.01 g Pyrogallolaldehyd noch deutliche Gelbfärbung [S. 823] bei 0.1 mg $Th(NO_3)_4$ in 100 ccm. KASERER. — Durch Urotropin [S. 823]. — Violetter Alizarinfarblack entsteht wie bei Zr [S. 672]. Empfindlichkeit 1 : 125000. PAVELKA. — Aurintricarbonsäure (Aluminon) gibt mit $Th(OH)_4$ und dem basischen Acetat einen tief karmoisinroten Lack, der durch mäßig konz. NH_3 nicht entfärbt wird (Unterschied von Zr). MIDDLETON. — Nachweis und Best. kleiner Mengen. [Übersicht.] W. SINGLETON (*Ind. Chem. Manuf.* **2**. (1926) 454).

Zu S. 105, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Mikroskopisch auch durch das K- oder Na-Doppelsulfat. K. HAUSHOFER (*Mkr. Rkk.*, *Braunschweig* **1885**; *Z. Kryst.* **13**, (1888) 175). Mkr. Kristalle aus ThO_2 in der mit PbO versetzten $(NH_4)NaHPO_4$- oder $(K,Na)_2B_4O_7$-Perle. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 102). — Spektroskopisch beim Hineinschlagen des Transformatorfunkens in die Lsg. bis 0.01 mg/ccm. Beinflussung durch Alkali-, Erdalkali- und Schwermetalle sowie durch Ce, Di. Einfluß auf La, Ce, Di. G. MEYER mit GREULICH (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 583).

B. *Qualitative Trennungen.* — Zu S. 105, Z. 7 im 2. Absatz. — Von U durch $Na_2S_2O_3$, W. RISS (*Chem. Ztg.* **47**, (1923) 765); durch fraktionierte Fällung mit übsch. $(NH_4)_2CO_3$ oder Oxalsäure in der Hitze unter Luftabschluß; mit KFl in der Kälte. A. FLECK (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 247).

Zu S. 105, letzte Zeile im 2. Absatz. — Von seltenen Erdmetallen: Das aus Salzlsgg. durch Alkalihydroxyde gefällte $Th(OH)_4$ wird von wenig W., das das 4- oder 5-fache seines Gew. an K_2CO_3 oder Na_2CO_3 enthält, beim Durchleiten eines Cl-Stromes nicht gel., während die seltenen Erdmetalle (außer Ce) in Lsg. gehen. J. L. SMITH (*Chem. N.* **48**, (1883) 30). Durch HJO_3 in stark saurer Lsg. (namentlich Trennung von Sc). R. J. MEYER u. WINTER; R. J. MEYER.

C. *Quantitative Bestimmungen und Trennungen.* C[1]. *Allgemeine Methoden* — Zu S. 105, Z. 2 im letzten Absatz. — Die gewöhnlichen Verff. sind im allgemeinen langwierig und schwierig, das mit Phenylarsonsäure nicht. A. C. Rice, H. C. Fogg u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 900).

Zu S. 105, Z. 6 im letzten Absatz. — Fällung als $Th(SeO_3)_2$, Sung sze Biu (21); — als Jodat, R. J. Meyer; — durch $Na_2H_2P_2O_6$, Koss; A. Rosenheim (*Chem. Ztg.* **36**, (1912) 821); — als ThP_2O_7. R. J. Carney u. E. D. Campbell (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1136).

Zu S. 105, Z. 7 im letzten Absatz. — Die Fällung mit Oxalsäure wird zweckmäßig aus 5 n. H_2SO_4-Lsg. vorgenommen. Aus stärkerer teilweise Umwandlung in Sulfat. F. Wirth (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 174. Man fällt das Oxalat und titriert in Ggw. von H_2SO_4 mit $KMnO_4$. F. A. Gooch u. M. Kobayashi (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **45**, (1918) 277). Titrieren von $[C_2O_4]''$ im $Th(C_2O_4)_2$. J. Zickermann (*Studien über das Gleichgew. im System $(NH_4)_2SO_4$-$Th(SO_4)_2$-H_2O, Dissert., Berlin* **1923**, 20 [Maschinenschrift]). — Volumetrisch in Ggw. anderer seltener Erdmetalle mit Ammoniummolybdat aus essigsaurer Lsg. F. J. Metzger u. F. W. Zons (*J. Ind. Engng. Chem.* **4**, (1912) 493). Kochen der stark essigsauren Lsg. mit Phenylarsonsäure (zugleich Trennung von den seltenen Erdmetallen). Rice, Fogg u. James.

Zu S. 105, Z. 11 im letzten Absatz. — Trennung von W durch Glühen mit Na_2CO_3 und Auskochen mit Na_2CO_3-haltigem Wasser. Wunder u. A. Schapiro (*Ann. chim. anal.* **18**, (1913) 257).

Zu S. 105, Z. 11 v. u. — Von Fe durch Cupferron. W. M. Thornton jr. (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **42**, (1916) 152; *Chem. N.* **114**, (1916) 13).

Zu S. 105, Z. 10 v. u. — Trennung von Zr durch die schwere Löslichkeit des $ThFl_4$ in verd. HFl, O. Ruff u. G. Lauschke (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 73); von Zr und seltenen Erden durch die Tl-Sulfate [s. diese]. L. Fernandes (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 3).

C[2]. *Besondere Methoden.* a) *Mineralien im allgemeinen.* — So lies auf S. 106, Z. 1 im 2. Absatz und fahre gleich fort: — Durch Messung der Radioaktivität, indem man wenige mg feines Pulver mit Chloroform verreibt und auf einer Fläche von einigen qcm ausbreitet. Th-reiche Mineralien geben für kleine Schichtdicke im Verhältnis größere Entladungszeiten, weil die Absorption der α-Teilchen durch U verschieden von der durch Th ist. L. H. Borgström (*Finska Kemistsamfundets Medd.* **1917**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1922**, II, 235).

b) *Einzelne Stoffe.* — Nun folgen der 2. bis 5. Absatz auf S. 106 mit folgenden Ergänzungen:

1. *Thorit.* — Aufschluß mit $COCl_2$. J. Barlot u. E. Chauvenet (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1153). J. Schilling (*Beiträge z. Chemie des Th, Dissert., Heidelberg* **1901**, 126).

2. *Monazitsand.* — R. C. Wells bei D. B. Sterret (*U. S. Geol. Surv.* **1910**, 1; *J. Soc. Chem. Ind.* **29**, (1910) 1304); R. J. Carney u. E. D. Campbell (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1134); S. J. Johnstone (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 55); T. Triantaphyllides (*Über Metallpyrophosphate, Dissert., Berlin* **1915**, 36); J. Uhlig (*C.-B. Miner.* **1915**, 38); C. R. Hennings (*Z. angew. Chem.* **33**, (1920) 217). Aufschließen mit H_2SO_4. P. Wenger u. P. Christin (*Ann. chim. anal.* [2] **4**, 231; *C.-B.* **1922**, IV, 1003). Durch ein Emanationsverf. G. H. Cartledge, sowie H. H. Helmick (*J. Am. Chem. Soc.* **41**, (1919) 42; sowie **43**, (1921) 2003). Durch $COCl_2$. Barlot u. Chauvenet. Fällen mit H_2O_2, Wyrouboff u. Verneuil (*Compt. rend.* **126**, (1889) 340; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, 119), Benz (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 297); Kaliumazid [S. 86]; $Na_2S_2O_3$, G. P. Drossbach (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 655); Hintz u. Weber; $Na_2H_2P_2O_6$, Rosenheim, F. Wirth (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 1678); als Jodat, Meyer u. Speter; Oxalat, Glaser; Molybdat, Metzger u. Zons; durch Fumarsäure, Metzger; Sebacinsäure, T. O. Smith u. C. James (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 281; *Chem. N.* **105**, (1912) 109); durch Nitrobenzoësäure, Neish; durch Phenylarsonsäure. Rice, Fogg u. James (901).

3. *Samarskit.* — Es folgt Abschnitt c) von S. 106.

4. *Glühkörper und Glühfäden.* — In W-Glühfäden durch die erhöhte Elektronenemission, P. Selényi (*Z. anorg. Chem.* **160**, (1927) 318); durch Trennung im Chloroform-O-Strom bei 400°. K. Agte, H. Becker-Rose u. G. Heyne (*Z. angew. Chem.* **28**, (1925) 1121; *C.-B.* **1926**, I, 2392).

Auf S. 106 ist nach dem 5. Absatz einzufügen:

5. *Geschmolzene Gemenge von ThO_2 und Th.* — Aus Th wird durch HCl H entw. O. RUFF u. H. BRINTZINGER (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 270).

6. *Thoriumnitrat.* — Best. geringer Mengen SiO_2 im Filtrat von $Th(C_2O_4)_2$. H. V. HODGSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **41**, (1922) 284).

7. *Thoriumchromate.* — Th als Oxalat. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **123**, (1923) 1431).

Thorium und Wasserstoff.

Thoriumhydride. — Gleich hier hinter füge auf S. 106 im 3. Absatz v. u. ein:

A. *Allgemeines.* — Die aus Th und H entstehenden Körper sind nach den Beziehungen zwischen absorbierter Menge H, H-Druck und Temp. als feste Lsgg. aufzufassen. Pulvriges Th (96%ig) nimmt von 400° an H auf, über 475° sehr schnell bis 900°, worauf das Absorptionsvermögen schnell abnimmt. Es leidet sehr oft durch Vorbehandlung in H (Altern). Beim Abkühlen in H entstehen schwarze, oft luftempfindliche Prodd. mit höchstens 142 ccm H/g Th oder 2.97, nach Korrektur 3.07 At. H auf 1 At. Th, vielleicht noch höher. Die Isothermen bei 800°, die durch allmähliche Entziehung von H erhalten werden, zeigen steilen Abfall bis etwa 75 mm Druck, dann allmählichen bis zum Nullpunkt; diejenigen, die bei stufenweise steigendem Druck entstehen, bei höherem kleinere Absorptionswerte als bei Gasabgabe. Die Rk.-Hemmungen treten besonders leicht bei 1100° auf. A. SIEVERTS u. E. ROELL (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 298). [S. a. die Isobare, in die bei 20° ein von GOTTA ermittelter etwas höherer Wert eingesetzt ist, bei H. HUBER, L. KIRSCHFELD u. A. SIEVERTS (*Ber.* **59**, (1926) 2895).]

B. *Einzelne Verbindungen.* a) ThH_2. — Es folgen die Angaben über diese Verb. von S. 106.

b) ThH_4. α) *Gasförmig* [?]. — So lies auf Z. 1 im letzten Abschnitt auf Z. 106 und fahre gleich fort: — Die Formel ist nicht erwiesen. — Eintragen des graubraunen bei Darst. von $ThMg_2$ gewonnenen Prod. in regelmäßigen Abständen in 6 n. HCl bei 15° bis 20° im möglichst starken H-Strom [Apparatur im Original], Filtrieren des Gases durch dünne Watteschichten und Trocknen mit $CaCl_2$ und P_2O_5. Dichte Wattepfropfen zers. — Sehr schwer; D. ber. 236.15 ($O_2 = 32$). Riecht eigentümlich. Zeigt geringe, wahrscheinlich von α-Strahlen herrührende Ionisation im Emanationsraum des Elektrometers. Sehr unbeständig. Neigt zur Selbstentzündung. Liefert bei Zers. einen Th-Spiegel [S. 812]. In die Flamme gehaltenes CaO, das in der H-Flamme geglüht ist, lumineszieit nicht. — Durch fl. Luft zu verdichten. Die Fl. bleibt im Kühlgefäß nur kurze Zeit unzers. A. KLAUBER u. J. MELL VON MELLENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 309, 311, 315). — Das mit 6 n. HCl unter 20° erhaltene, an der Luft nicht selbstentzündliche Gas besteht aus SiH_4, dem PH_3 und H_2S beigemengt sind. R. SCHWARZ u. E. KONRAD (*Ber.* **54**, (1921) 2131).

β) *Fest.* — Nun folgt der letzte Absatz auf S. 106 und der 1. auf S. 107 mit folgender Ergänzung:

Zu S. 106, Ende von Darst. 2. — Man arbeitet im H-Strom. CHAUVENET (I[a], 430).

Thorium und Sauerstoff.

I. Thoriumoxyde. B. *Thoriumdioxyd.* ThO_2. a) *Gewöhnliches.* α) *Darstellung und Reinigung.* α[1]) *Des amorphen Thoriumdioxyds.* — Zu S. 107, Ende des 3. Absatzes. — Das durch Zers. des $Th(C_2O_4)_2$ erhaltene ThO_2, das durch Behandeln mit verd. Säuren die Fähigkeit erlangt, sich mit W. kolloid zu zerteilen [s. unter II[b], C.], muß als besondere Bildungsform von dem aus andern Verbb. entstandenen ThO_2 unterschieden werden, das jene Eigenschaft nicht zeigt. V. KOHLSCHÜTTER u. A. FREY (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 145).

Zu S. 107, Z. 5 im 4. Absatz. — Bildungswärme aus Th (durch Na_2O_2) + 322 WE., W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **37**, (1914) 526); + 330, CHAU-

VENET (Iᵃ, 476); 377 bis 391, wenn Th dampfförmig, ThO_2 fest; 280 bis 300, wenn beide dampfförmig. F. BORN (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 310). Die Oxd.-Wärme des Th stellt es La, Nd, Mg, Al nahe und entfernt es von Si und Sn. CHAUVENET.

Zu S. 107, Z. 7 (Darst. 2.) im 4. Absatz. — Das durch Glühen von $4ThO_2.H_2O$ erhaltene ist amorph. LEVI (420). Verglühen von trocknem Th_2O_7, aq. über freier Flamme und 20 Min. langes Erhitzen im el. Ofen. SCHWARZ u. KONRAD (2131).

Zu S. 107, Z. 10 (Darst. 2.) im 4. Absatz. — Glühen von $ThFl_4$, CHYDENIUS, F. PISANI (*Compt. rend.* **162**, (1916) 792); von $ThOCl_2$ (quantitativ) bei Rotglut, CHAUVENET (Iᵃ, 438, 446); von $LiThFl_5$ bei 800°. CHAUVENET (Iᵃ, 456). — Darst. aus $Th(CO_3)_2$ s. unter α^2). — Aus $ThO.CO_3,2H_2O$ bei 400°. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **153**, (1911) 67).

α^2) *Des kristallisierten Thoriumdioxyds.* — Zu S. 107, Z. 5 v. u. — 4. Man erhitzt $Th(CO_3)_2$ (KAHLBAUM) — a) mehrere Stunden auf helle Rotglut, — b) in Ggw. von wenig Borax und NaCl und wäscht mit verd. HCl und W., — c) 2½ Stdn. auf 1220°. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1923**, Nr. 2, 10). Man glüht im C_2H_2-O-Gebläse (1300°). V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **5**, 14). — 5. Man schm. amorphes Thoriumwolframat (aus Th-Lsgg. und Na_2WO_4) mit übsch. NaCl bei heller Rotglut und zieht mit W. aus. Enthält etwas Wolframat. L. A. HALLOPEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 134).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 107, Z. 2 v. u. — Nach (2) unter α^1) weiß, staubfein. SCHWARZ u. KONRAD.

Zu S. 108, Z. 8 v. o. — U. Mk. nach (4, a) unter α^2) rein weiß, rundliche Körner; (4, b) gelblich getönte Würfel von 0.001 bis 0.002 mm Kantenlänge; (4, c) sehr schwach gelblich, deutlich kristsch., sämtlich völlig isotrop. GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN. Nach (4, c) makroskopische Kristalle, isotrop, mit viel undeutlicherer oktaedrischer Spaltbarkeit als beim isomorphen CeO_2. GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH. Nach (4, a) und (4, c) flächenzentriertes Würfelgitter mit 4 Th- und 8 O_2-Ionen (Fluorittypus), weniger wahrscheinlich mit Th-Ionen und gleich vielen O_2- oder halb so vielen O_4-Ionen oder aus Mol. O-Th-O. Seitenlänge des Elementarwürfels a = 5.61 Å. Nach (4, b) ist ein hoch disperses amorphes Oxyd zugegen, das wahrscheinlich durch die verd. HCl beim Reinigen entstanden ist. Nach (4, c) a = 5.573 Å ± 0.010. GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH; V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* **1926**, Nr. 8, 149 [VIII]). Abstand Th-O 2.414 Å; Radius des $Th^{....}$ 1.10, des neutralen At. 1.32. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 2, 38) (nach Unterss. mit T. BARTH, G. LUNDE u. W. ZACHARIASEN); VIII, 149, 130). Flußspattypus; a = 5.62 Å, A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 296); 5.58. J. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 221).

Zu S. 108, Z. 18 v. o. — D. 9.876; Mol.-Vol. 27.3, P. NIGGLI (*Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 41); 26.5. VAN ARKEL (290). — Härte von gesintertem 6.5. GOLDSCHMIDT (VIII, 113). — Für die Plastizität und Verformbarkeit gilt dasselbe wie für ZrO_2 [S. 691]. PODSZUS (I).

Zu S. 108, Z. 23 v. o. — Unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen Fluoreszens stark sichtbar. GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (22, Fußnote 1).

Zu S. 108, Z. 15 v. u. im 1. Absatz. — Die gesamte Wärmestrahlung in oxydierender Flamme ist etwa halb so stark wie die des ZrO_2, etwa gleich der des La_2O_3, in der redd. Flamme etwa die Hälfte. Die Lichtstrahlung ist (bei 1200° bis 1300°) in der Oxydationsflamme etwa die doppelte der in der Reduktionsflamme, für rote Strahlen stärker als für grüne. Sie gehorcht dem Wien'schen Gesetz. CH. FÉRY (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902)

483, 515, 517). Strahlung größer in oxdd. als in redd. Flamme (Gegensatz zu Ce_2O_3). L. Bestin (*J. usines à gaz* **1914**, 118; *Gas World* **60**, 622; *Chem. Abstr.* 8, 2473). Das Emissionsvermögen (von zu Stäben gepreßtem Pulver) im Ultrarot bei 1525° und 1930° abs. wächst bis Wellenlänge etwa 1700 μμ und sinkt dann unregelmäßig. Die durch Division mit den Emissionswerten des schwarzen Körpers sich ergebende Absorptionskurve steigt mit wachsender Wellenlänge unregelmäßig, sodaß (Unterschied von CeO_2) starke Selektivität der Strahlung vorhanden ist. H. Schmidt-Reps (*Z. techn. Phys.* **6**, (1925) 323). Lichtemission nach Féry s. bei CeO_2. Absorption für Rot (0.65 μ) etwa 0.14, bei höherer Temp. anscheinend geringer als für niedrigere. M. v. Pirani (*Verh. d. physik. Ges.* **13**, (1911) 19). Lichtausbeute nach Féry s. bei La_2O_3.

Zu S. 108, Z. 14 v. u. im 1. Absatz. — Lichtstärke im Glühstrumpf gegenüber CeO_2 und Auermischung = 1 : 7 : 70. Féry (525).

Zu S. 108, Z. 12 v. u. im 1. Absatz. — Kathodenstrahlen bewirken reine Temp.-Strahlung. K. Teucke (*Physikal. Z.* **25**, (1924) 115). — Die Elektronenemission eines W-Glühfadens wird durch ThO_2 stark erhöht. P. Selényi (*Z. anorg. Chem.* **160**, (1927) 318). — Ausdehnungskoeffizient von geschm. 9.3×10^{-6} bei 25° bis 800°. G. E. Merritt (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1926**, *Advance Copy*, 286, 291). Konstante für ThO_2 zur Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten der Gläser $3\alpha = 6.3 \times 10^{-7}$ mm für 1°. M. Mayer u. B. Havas (*Sprechsaal* **44**, (1911) 207).

Zu S. 108, Z. 11 v. u. im 1. Absatz. — Statt „**37**, (1880) Nr. 1" lies „**37**, (1880) Nr. **6**, 47".

Zu S. 108, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Mittlere spez. Wärmen (c) und Mol.-Wärmen (Mc) einer reinen geglühten Verb. bei den mittleren abs. Tempp. T nach A. S. Russell (*Physikal. Z.* **13**, (1912) 62):

	T	141	235	298
	c	0.0338	0.0519	0.0608
Mc	gef.	8.94	13.73	16.10
	ber.	9.44	13.03	14.38

Im C_2H_2-O-Gebläse nur schwach zu sintern. Goldschmidt, Ulrich u. Barth. Schmelzbar in atomarer H-Flamme. J. Langmuir (*Gen. El. Rev.* **29**, (1926) 153). Durch Schm. mit dem zwischen seinen Teilen erzeugten el. Lichtbogen wasserklare Tropfen. E. Podszus (*D. R.-P.* 290498, 3. 12. 1912; *Met.* **1916**, 183; *Z. angew. Chem.* **30**, (1917) 17 [II]). Als anfänglicher Leiter wird Alkalihydroxyd benutzt. W. Boehm (*Am. P.* 1099113, erteilt 1914). Kann nach Fairchild u. Peters (*Am. P.* 1545951) in größeren Mengen ohne B. von Carbid geschm. werden. Die Schmelze erstarrt zu einer halb durchsichtigen zerbrechlichen glasähnlichen M., die von Carborund leicht geritzt wird und nach H. Insley nicht kristsch. ist. Merritt (286). Im Kohlerohrwiderstandsofen bis 2780° nicht zu schm., weil sich reichlich Carbid bildet. Bei 2450° dichte weiße Nebel, Aufblähen der benutzten Zylinder, B. von Rissen, hellgraue Färbung. O. Ruff u. G. Lauschke (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 81). Schmp. 3500° bis 3800° abs., F. Born (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 310); 2425° (2440°, 2470°) im el. Kohlerohrwiderstandsofen bei 10 bis 30 mm Druck unter teilweiser Red. innen und B. von Carbid außen. O. Ruff mit J. Suda (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 397). Dieser höchste Schmp. unter den Oxyden ist vielleicht eine Folge der Gleichheit des Ionenvol. von 1 Th und 2 O. E. Friederich u. L. Sittig (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 260). — Schm. in der Leere des Kathodenstrahlofens bei 2000° (?) in kleinen Mengen, wenn der Kathodenstrahl auf die Kante eines gepreßten Stabes gerichtet wird. Die Oberfläche sintert. Verdampft in äußerster Weißglut (nahe dem Schmp.) sehr stark

und gibt einen weißen undurchsichtigen Beschlag. E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 160, 166). Sdp. 4400°, geschätzt nach Lichtbogenbeobachtungen; der höchste von allen Oxyden; die von ZrO_2 und Zr_2O_3 kommen nahe. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 371; **34**, (1919) 279, 281 [II]). Verdampfungswärme 91 bis 100 WE. BORN.

Zu S. 108, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 16^6 = -0.092$ (-0.089), Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.024$ (-0.013). (Feldstärke rd. 10000 c g s; 1066 (1793) g/l; 18° (15°).) ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 245; *Ber. Wien. Akad.* [IIa] **108**, (1899) 877; *Monatsh.* **20**, (1899) 797). — Bei 2000° noch el. Isolator. Trotzdem unterhält es den ohne fremde Hilfsmittel erzeugten Lichtbogen [s. oben]. PODSZUS (II). Die Leitfähigkeit des Gemisches mit W (bei 1600° bis 1650° gesintert) nimmt mit der Feinheit und Verteilung des W-Pulvers zu. C. G. FINK (*J. Phys. Chem.* **21**, (1917) 32). Gibt (in einer Höhlung auf der untern positiven Kohle) einen mittellangen Lichtbogen, der leuchtende Krater erzeugt. MOTT (II, 292).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 108, Z. 4 v. u. — Das lockere zieht leicht ziemlich viel W. aus der Luft an. O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROVITZ (*Monatsh.* **37**, (1916) 320).

Zu S. 108, Z. 3 v. u. — Durch Aufnahme von CO_2 entsteht $ThO_2,ThO.CO_3,4H_2O$. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **153**, (1911) 67).

Zu S. 108, Z. 2 v. u. — Die Adsorption der Dämpfe von W. (gemäß der Freundlichschen Gleichung), A., Essigsäure, Aethylacetat nimmt bei 99° in dieser Reihenfolge ab. Bei wiederholter Verw. werden die adsorbierten Mengen kleiner. Die adsorbierende Wirkung auf W. erklärt die Dehydratisation von A. bei höherer Temp. (400°). J. N. PEARCE u. A. M. ALVARADO (*J. Phys. Chem.* **29**, (1925) 256). — Sonnenlicht verändert unter Glycerin nicht wesentlich (zum Unterschied von CeO_2, Nb_2O_5; entsprechend ZrO_2). Nach längerer Zeit tritt ein schwaches Graulila auf, das aber durch eine Verunreinigung veranlaßt sein dürfte. C. RENZ (*Helv. Ch. A.* **4**, (1921) 967).

Zu S. 108, letzte Zeile. — Dampfdruck bei 2000° etwa 3, bei 3000° etwa 16×10^{-3} mm. O-Konz. (wenn alle Dissoziationsprodd. gasförmig sind) bei 2000° und 1 (10^{-3}) Atm. etwa 10^{-11} (10^{-8})%, bei 3000° 10^{-4} (10^{-3})%. BORN. — H verändert unter Drucken bis 150 Atm. bei 2500° nicht. E. NEWBERY u. J. N. RING (*Proc. Roy. Soc.* [A] **92**, (1916) 276). Glüht man aber in Ggw. von W-Schwamm bei 15 Atm. in H bei 1250° bis 2000°, so werden bis 0.24 % Th l. in HNO_3 + HFl und von W aufgenommen. R. REINICKE (*Über die Red. von ThO_2 mit H, Dissert., Danzig* **1923**); H. v. WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE (*Z. Elektrochem.* **29**, (1913) 214).

Zu S. 109, Z. 2 v. o. — Im el. Lichtbogen sehr schwierig (wenn auch leichter als BeO) zu red. Abscheidung des Th wie bei Zr. [S. 694.] MOTT (381).

Zu S. 109, Z. 10 v. o. — Na red. vermutlich sehr schlecht, Ca bei 900° bis 950° (in verschlossener Bombe) zu 61%ig. Th, unter Beimischung von Na immer besser, bis 30% Na ein 84%ig. Th liefern [s. die Darst. von Th, S. 811], dann wieder schlechter. O. RUFF u. H. BRINTZINGER (*Z. anorg. Chem.* **129**, (1923) 272). — Mg und Al red. [Siehe S. 90, 812 und $ThMg_3$.]

Zu S. 109, Z. 12 v. o. — W (in Glühfäden) red. bei 2500° abs. fast nicht, bei 2750° abs. vollständig. C. J. SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 2236).

Zu S. 109, Z. 15 v. o. — HFl-Gas verändert in der Hitze ein wenig, ohne daß sich etwas verflüchtigt. W. K. van Haagen u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505).

Zu S. 109, Z. 17 v. o. — NH_4Cl spaltet beim Erhitzen NH_3 ab und liefert $ThOCl_2$. N. L. Gr. Whitehouse (*D. R.-P.* 202350, 27. 7. 1907). Die Einw. von S_2Cl_2 beginnt etwas über 400° [vgl. a. $ThCl_4$, S. 139 oben]. F. Bourion (*Ann. Chim. Phys.* [8] **21**, (1910) 55). $SeOBr_2$ greift bei 100° nicht an. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1670).

Zu S. 109, Z. 13 v. u. — Weitere katalytische Wrkgg. s. S. 819.

Zu S. 109, Z. 12 v. u. — Schm. mit Alkalicarbonat: Wunder u. A. Schapiro (*Ann. chim. anal.* **17**, (1912) 323).

Zu S. 109, Z. 10 v. u. — CoO liefert bei 1100° und 1300° keine Verb. J. A. Hedvall (*Z. anorg. Chem.* **93**. (1915) 318).

Zu S. 109, Z. 9 v. u. — Löslichkeit bei 25° in mgThO_2/l : in W. < 0.02. Alkalihydroxyd < 0.05, n. HNO_3 0.6, n. H_2SO_4 2.0, n. HCl 0.5, 0.8 n. $C_4H_8O_4$ 0.3. W. I. Spicin (*J. russ. phys. Ges.* **49**, (1917) 357; *C.-B.* **1923**, III, 657).

Zu S. 109, Z. 2 v. u. — L. in verd. HNO_3 in Ggw. von viel (90 bis 99 %) Oxyden dreiwertiger Erdmetalle. G. Scagliarini (*Atti dei Linc.* [6] **4**, (1926) 204).

Zu S. 110, Ende des 1. Absatzes. — Unl. in sd. konz. SeO_2-Lsg. (Unterschied von CeO_2). R. L. Espil (*Compt. rend.* **152**, (1911) 380). Die Lsg. in HFl gibt (wie die von ZrO_2 [S. 696]) ein Fluorid von unbestimmter Zus. Lauschke; Ruff u. Lauschke. Die Lösungsgeschwindigkeit des geschm., dann gepulverten in HCl wächst proportional der Oberfläche des Korns und stark mit der Krümmung. Von Pulver mit durchschnittlich 0.9 µ Größe werden bei 60° in 20.02 bis 20.1 %ig. HCl gel. in ¼ Std. 0.45 %, 5 Stdn. 0.82, 20 Stdn. 1.26, 40 Std. 1.49. E. Podszus (*Z. physik. Chem.* **92**. (1918) 230). — Geglühtes ist praktisch unl. in wss. Salicylsäure. J. H. Muller (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1506).

b) *Thoriummetaoxyde. Kondensierte Thoriumoxyde.* — Zu S. 110, Z. 7 im 3. Absatz. — Das krist. ThO_2 kommt nicht in einer besonderen kondensierten Form vor. Das Röntgenphotogramm des aus dem Hydroxyd bei 1050° erhaltenen krist. ist im wesentlichen dasselbe wie das der sog. meta-Verb., die aus $Th(NO_3)_4$ oder $Th(C_2O_4)_2$ bei 750° entsteht. R. G. Levi (*Atti dei Linc.* [6] **2**, (1925) II, 420). — Über die B. von Kondensationsprodd. nach Chauvenet s. unter II[a].

II. Thoriumhydroxyde. — Gleich hier hinter lies auf S. 110, Z. 1 des letzten Absatzes: — II.[a] *Hydrate des gewöhnlichen und des kondensierten Thoriumdioxyds im allgemeinen.* — $Th(OH)_4.nH_2O$, das unter Luftabschluß aus $Th(NO_3)_4$ durch NH_3 gefällt und mit k. W. vollständig gereinigt ist, verliert in trockner Luft sehr langsam H_2O bis zur Zus. $Th(OH)_4.{}^1/_3H_2O$ (ll. in HCl mit 3.59 Mol/l unter Entw. von 36.23 WE.), in trockner Leere bis zu $Th(OH)_4$ (l. in HCl, + 39.1 WE.). Diese Verb. entsteht polymerisiert (langsam l. in HCl, + 50.20 WE.) beim Erhitzen von $Th(OH)_4,nH_2O$ auf dem Wssb. und in trocknem H. Bei 175° bildet sich $ThO_2.H_2O$ oder H_2ThO_3 (*Metathorsäure*; Verbb. mit KOH, NaOH nicht darstellbar; wie die folgende Verb. sehr langsam l. in HCl, Lösungswärme nicht bestimmbar), bei 220° $6ThO_2.5H_2O$, bei 400° ThO_2 (unl. in HCl), bei 460°, wo dies zu leuchten beginnt, wohl ein höheres Kondensationsprod. Chauvenet (I[a], 478).

II[b]. *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen die Angaben von S. 110 im letzten Absatz ab mit den Ergänzungen.

A. *Hydrate des gewöhnlichen Thoriumdioxyds.* — Zu S. 110, gleich nach Z. 1 im letzten Absatz. — Nach Ausgangsstoff und Temp. beim Fällen wenigstens zwei Abarten. W. BILTZ u. F. ZIMMERMANN (*Ber.* **40**, (1907) 4983). [S. Verhalten gegen $AgNO_3$.]

a) $ThO_2,2H_2O$. *Bzw.* $Th(OH)_4$. — Zu S. 110, Z. 2 im letzten Absatz. — Die Formel kommt dem in der Leere getrockneten Nd. zu. CHAUVENET.

Zu S. 110, Z. 4 v. u. — Man versetzt sd. $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit übsch. NH_3 unter Umrühren, kocht den Nd. etwas in der amkal. Fl., dekantiert, wäscht mit h. W., bis das Filtrat keine amkal. Rk. mehr gibt, dann mit gewöhnlichem und abs. A. Der Nd. läuft leicht durch das Filter. J. SCHILLING (*Beitr. z. Chemie des Th, Dissert., Heidelberg* **1901**, 70). p_H für die Fällung 3.5. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 288). [Über die Fällung durch NH_3 und K(Na)OH s. a. S. 821.]

Zu S. 110, letzte Zeile. — Das aus k. $Th(SO_4)_2$-Lsg. mit NH_3 gefällte enthält nach langem Waschen durch Dekantieren und Filtrieren, bei 80° getrocknet, noch 2.4 % $(NH_4)_2SO_4$. LEVI (420).

Zu S. 111, Ende des 1. Absatzes. — 8. ThP_2O_7 wird beim Kochen mit NaOH unvollständig umgewandelt. R. J. CARNEY u. E. D. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1137). — 9. Aus ThC_2 u. W. in 3 bis 4 Tagen. Waschen mit A. und Ae. Hält C-Prodd. hartnäckig zurück und ist dadurch schmutzig gelb getönt. P. LEBEAU u. A. DAMIENS (*Bull. soc. chim.* [4] **15/16**, (1914) 368).

Zu S. 111, Z. 1 im 2. Absatz. — Nach der Röntgenunters. sehr wenig krist., F. HABER (*Ber.* **55**, (1922) 1732); amorph [nach Trocknen bei 120°, LEVI (420)]; erst nach langem Erhitzen unter der Fällungslsg. Kristalle, die nach den Röntgen-Interferenzringen dem ThO_2 zukommen. J. BÖHM u. H. NICLASSEN (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 6). — Für die Adsorption ist das aus h. verd. $Th(NO_3)_4$-Lsg. durch NH_3 gefällte ein Katalysator vom Gel-Typus. H und N werden je nach ihren Drucken adsorbiert; bei 1 Atm. ist die Oberfläche noch nicht gesättigt. Dagegen Sättigungsmaximum durch C_2H_4 bei 0° und etwa 600 mm; bei niederen Drucken Unregelmäßigkeit der 0°- und 100°-Isoterme. A.-Dämpfe ergeben bei 52.3° und 100° Adsorption und Kondensation in den Kapillaren des $Th(OH)_4$ (Oberflächenverflüssigung); bei niederen Drucken einen Knick in der Adsorptionskurve. Dieser und der bei C_2H_4 müssen einem stark adsorbierenden (katalytisch aktiven) Teil zugeschrieben werden, der etwa 1.3 % der ganzen Fläche beträgt. Latente Wärme geschätzt für die Oberflächenadsorption zu 14000, für die Kapillarkondensation zu 9900 WE./g-Mol. G. I. HOOVER u. E. K. RIDEAL (*J. Am. Chem Soc.* **49**, (1927) 116). Ra wird aus mit $RaBr_2$ versetzter $Th(NO_3)_4$-Lsg. zum kleinsten Teil mit niedergerissen. H. HERCHFINKEL (*Compt. rend.* **149**, (1909) 275). Berlinerblau wird aus seiner kolloiden Lsg. sorbiert (ebenso schnell wie durch $Fe(OH)_3$-Paste). Die Färbung des Substrats verschwindet allmählich wieder schneller beim Erwärmen. E. WEDEKIND u. H. FISCHER (*Ber.* **60**, (1927) 544).

Zu S. 111, Z. 13 v. u. — L. in konz. $Mg(NO_3)_4$-Lsg. F. HALLA (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 262).

Zu S. 111, Z. 9 v. u. — Essigsäure löst wohl das frisch gefällte etwas bei $p_H > 3.5$ ($p_H = 3.5$ für die Fällung von $Th(OH)_4$). BRITTON (272). Oxalsäure führt ohne Sorptionszwischenstufe in Oxalat über. E. WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **39**, (1926) 741).

Zu S. 111, Z. 5 v. u. — Wl. in wss. Salicylsäure. MULLER. — Sulfonsäuren lösen zu den entsprechenden Salzen. [Siehe S. 861.] — $AgNO_3$-Lsg. (ähnlich $Hg(NO_3)_2$) färbt durch NH_3 aus $Th(SO_4)_2$-Lsg. k. oder h. gefälltes erst nach 12 Stdn. etwas gelbbraun, aus $Th(NO_3)_4$ k. gefälltes sofort gelbbraun, h. gefälltes langsamer. In allen Fällen nach 15 Min. langem Kochen keine Färbung. BILTZ u. ZIMMERMANN.

a[a]) $ThO_2,2^1/_3H_2O$. *Bzw.* $Th(OH)_4,{}^1/_3H_2O$. — S. unter II[a]. — So lies auf S. 112 vor der 1. Zeile.

B. *Thoriummetahydroxyde.* — Gleich hier hinter lies auf S. 112, Z. 1 im 3. Absatz. — CHAUVENET unter II[a].

c) $4ThO_2,H_2O$. — Zu S. 112, letzte Zeile. — 2. Man fällt k. $Th(SO_4)_2$-Lsg. mit NH_3, wäscht lange durch Dekantieren und Filtrieren, erhitzt auf 340°, zerreibt fein mit k. W., um $(NH_4)_2SO_4$ vollständig zu entfernen, und trocknet bei 340°. Gef. 1.7% H_2O (durch Glühen). LEVI (425). — 3. Aus $ThO.CO_3,2H_2O$ bei 300°. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **153**, (1911) 67).

Auf S. 113 lies hinter dem 3. Absatz:

g) 6 $ThO_2,5H_2O$. — S. unter II[a].

h) ThO_2,H_2O. *Oder* H_2ThO_3. *Metathorsäure.* — Siehe unter II[a].

i) $8ThO_2,9H_2O$. — Nun folgt der 4. Absatz von S. 113.

C. *Kolloides Thoriumoxyd* und *-hydroxyd.* — Zu S. 113, Z. 6 im letzten Absatz (Verf. 1.). — Das ThO_2 muß äußerst fein verteilt sein; es ist nur dann vollständig kolloidisierbar, wenn $Th(C_2O_4)_2$ nicht lange auf 500°, keinesfalls über 700° erhitzt wird. Zum Kolloidisieren sind Säuren (HNO_3,HCl,HJ,H_2SO_4) und ihre leicht hydrolysierbaren Salze in geringer Menge brauchbar. Die notwendige Menge wächst mit abnehmender Konz. der Säure und zunehmender abs. Menge des ThO_2, nimmt ab mit wachsender Temp. Mit dem Kolloidisieren ist ein Lösen von Th verbunden. Beide Vorgänge gehen aber nicht parallel, sodaß der erste nicht durch Anätzen bedingt sein kann. Jedenfalls reagiert die Säure mit Oberflächenmol. des festen ThO_2 und bildet Ionen ($Th^{····}$ oder $ThO^{··}$), die ein Bestandteil der Teilchen werden und diesen die für den Solzustand nötigen Ladungen liefern. V. KOHLSCHÜTTER u. A. FREY (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 145).

Zu S. 113, Ende von Verf. 1. im letzten Absatz. — Die Sole sind wenig viskos, milchig trübe, opalisieren selbst bei stärkster Verd. Nach Aussehen und Verhalten bei gleichem Gehalt an ThO_2 und Säure verschieden von den durch Peptisieren von frisch gefälltem $Th(OH)_4$ mit verd. Säuren erhaltenen. Teilchen positiv geladen. Recht beständig gegen Zeit und Wärme; empfindlich gegen Elektrolyte. Eindunsten liefert feste Gele, die sich in W. augenblicklich zerteilen und auch bei hoher Temp. die Löslichkeit nicht verlieren. KOHLSCHÜTTER u. FREY.

Zu S. 113, Ende. — 2.[a] Man fällt $Th(NO_3)_4$-Lsg. teilweise mit NH_3, löst gerade durch $Th(NO_3)_4$ und dialysiert. Nach 8tägiger Dialyse der mit Hämatoxylin versetzten Lsg. flockt sie auf Fließpapier an der Eintauchgrenze sofort aus [besteht also vollständig aus kolloidem ThO_2]. N. SAHLBOM (*Koll. Beih.* **2**, (1910/11) 86). Dieselbe Erscheinung tritt (wie bei anderen elektropositven Solen) in Glaskapillaren auf. SAHLBOM (102). [Vgl. a. FR. FICHTER u. M. SAHLBOM (*Verh. Naturf. Ges. Basel* **21**, (1910) 1).]

Zu S. 115, Z. 4 v. o. — Das Sol nach MÜLLER ist auch nach völligem Eintrocknen amorph. Der Rückstand wird bei höherer Temp. kristsch. (ThO_2).

Böhm u. Niclassen. Peptisieren des aus $Th(NO_3)_4$ durch NH_3 erhaltenen Nd. mit HCl liefert ein Sol, das durch Wechselzers. mit kolloidem Au einen Purpur liefert. H. R. Kruyt u. H. G. Adriani (*Akad. Amst.* **27**, (1919) 658). — 6. Aus Th-Salzlsg. und Alkalihydroxyd in Ggw. von Glycerin oder konz. Zuckerlsg. N. G. Chatterji u. N. R. Dhar (*Chem. N.* **121**, (1920) 253). Durch Peptisieren von frisch gefälltem $Th(OH)_4$ mit Alkali und Glycerin, oder Zucker, Stärke usw. können komplexe negative Ionen, die Metall u. Glycerin oder Kohlehydrat enthalten, gebildet werden. N. R. Dhar u. S. Ghosh (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 409).

Zu S. 115, Ende des 1. Absatzes. — Ist nach der Röntgenunters. etwas mehr krist. als das kristalloide $Th(OH)_4$, wenn auch die Interferenzringe noch schwach und verwaschen sind. F. Haber (*Ber.* **55**, (1922) 1732). — Quellungskonstante (in der Formel für den osmotischen Druck) 2.3. W. Ostwald u. K. Mündler (*Koll. Z.* **24**, (1919) 7). El. Umladung von Gasblasen und Kolloiden wie bei $Th(NO_3)_4$ [S. 817]. Einfluß von Elektrolyten auf die el. Ladung: K. Hayashi (*Koll. Z.* **39**, (1926) 208).

II.[c] *Wasserhaltige Thoriumperoxyde.* — So lies auf S. 115 im 2. Absatz.

b) Th_2O_7,aq. α) *Kristalloid.* — So lies auf S. 116, Z. 1 im 3. Absatz.

Zu S. 116, Z. 2 im 3. Absatz. — Ist nach den Ergebnissen unter (2) nicht als äquimol. Mischung von $Th(O.OH)_2(OH)_2$ und $Th(O.OH)(OH)_3$ aufzufassen. Calzolari.

Zu S. 116, Z. 8 im 3. Absatz (Ende von Darst. 2.). — Man versetzt filtrierte Lsg. von 100 g $Th(NO_3)_4$ nach starkem Verd. in Anteilen mit 400 ccm 10 %ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg., fällt bei 60° bis 80° mit übsch. 3 %ig. H_2O_2, nutscht den weißen sehr voluminösen Nd. ab, wäscht mit h. $(NH_4)NO_3$-Lsg. und trocknet im Luftbade. R. Schwarz u. E. Konrad (*Ber.* **54**, (1921) 2131). Dauer der Einw. beeinflußt die Rk. nicht. Setzt man bei 4° bis 5° zu 10 bis 30 ccm Th-Salzlsg. in Ggw. von 10 ccm 10 %ig. $(NH_4)NO_3$- oder NH_4Cl-Lsg. soviel 2- bis 10 %iges H_2O_2, daß 4 Mol. auf 1 At. Th kommen, so enthält der Nd. auf 2 At. Th 3 At. wirksamen O (aus $Th(SO_4)_2$ zuweilen nur 2) und außerdem gebunden 2 Mol. HNO_3, 2 Mol. H_2SO_4 oder 1 Mol. HCl. Ohne Zusatz von NH_4-Salz entsteht eine stark saure Lsg. von β), aus der durch NH_4-Salz α) quantitativ fällt. F. Calzolari (*Atti di Torino* **1910/11**, 6; *Gazz. chim. ital.* **42**, (1912) II, 21).

Auf S. 116 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

β) *Kolloid.* — S. a. Verf. 2. unter α). — Dialyse einer Mischung von neutraler $ThCl_4$-Lsg. (40 ccm mit 1.917 % ThO_2) mit übsch. H_2O_2 (160 ccm 1 %ig.). — Farblose klare neutrale Fl. Koaguliert nicht beim Einengen auf dem Wssb., wohl aber durch Spuren von H_2SO_4 oder NH_4-Salz. — Nach 10 tägiger Dialyse Th : Cl = 1 : 0.26, nach 50 tägiger 1 : 0.023; Th : wirks. O = 1 : 1.53 bzw. 1.42 (1.48). Calzolari.

Thorium und Stickstoff.

I. Stickstoffthorium und H enthaltende Verbindungen. A. *Thoriumnitride.* b) Th_3N_4. γ) *Grauliche Verbindung.* — So lies am Schluß von S. 117 und fahre fort: — Aus $Th(NH)_2$ bei lebhafter Rotglut in einem H- oder NH_3-Strom. — Pulver. — Gef. 92.99 % Th, 7.70 N (ber. 92.56, 7.44). Chauvenet (I[a], 469).

C. $Th(NH)_2$. *Thoriumimid.* — Zu S. 118, Z. 4 v. o. — Bei Rotglut aus $Th(NH_2)_4$ im NH_3-Strom. — Gef. 87.89 % Th (ber. 88.5). Chauvenet (I[a], 469).

D. $Th(NH_2)_4$. *Thoriumamid.* — Auf S. 118 lies Z. 5 und 6 v. o. folgendermaßen: — Aus $Th(NH_3Cl)_4$, dem b) Isomeren von $ThCl_4,4NH_3$, von 160° ab, schneller

bei 250° bis 300° im trocknen NH_3-Strom. Gew.-Verlust gef. 32.85 (ber. 33). — Gef. 78.06% Th (ber. 78.48). CHAUVENET (I[a], 469).

II. Thorium, Stickstoff und Sauerstoff. C. *Thoriumnitrate.* a) *Basisch.* a¹) *Verschiedenes.* — So lies auf S. 118 im 4. Absatz v. u.

Zu S. 118, Ende des 4. Absatzes v. u. — Die Hydrolyse von $Th(NO_3)_4$-Lsg. [vgl. S. 821] bleibt bei der B. des basischen Nitrats nicht stehen, denn der Farbenumschlag von Phenolphthaleïn oder Methylorange durch KOH erfolgt in Zimmertemp. bei 3.54 Mol. auf 1 Mol. $Th(NO_3)_4$, in der Siedhitze bei 3.60. Zusatz von $MgSO_4$ ändert nichts. F. HALLA (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 261).

a²) $Th(OH)_3NO_3$. — So lies auf S. 118 vor dem 3. Absatz v. u. und fahre fort: — Aus $Th(NO_3)_4,3NH_3,2H_2O$ durch W. — Gef. 67.57 (67.12)% Th, 17.97 NO_3 (ber. 67.28, 17.95). A. KOLB (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 146).

b) *Normal.* $Th(NO_3)_4$. — Gleich hier hinter füge auf S. 118, Z. 1 im 3. Absatz v. u. an: — Konstitution nach der starken Eigenabsorption des Th in Lsg. $(O_2NO)_4Th$. K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* **17**, (1918) 193) [Verss. von A. HAFIZ].

β) *Mit verschiedenem Wassergehalt.* — Gleich hier hinter füge auf S. 118, Z. 1 im 2. Absatz v. u. ein und ändere die Indices von β) wie folgt:

β¹) *Wasserfrei.* — [Darst. nicht angegeben; aus wasserhaltigem und rauchender HNO_3?] — Weißes Pulver. Zerfällt beim Erhitzen. NH_3 (auch in Verd. mit Luft) reagiert heftig unter so bedeutender Erhöhung der Temp., daß ThO_2 entsteht. L. in W. unter Zischen. — Gef. 54.65% ThO_2, 45.33 N_2O_5 (ber. 55.06, 44.94). KOLB (145).

Auf S. 118 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

β³) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Längeres Erhitzen von β⁷) mit konz. HNO_3 auf 105° bis 110°. — Gef. 45.49% Th (ber. 45.0). KOLB (146).

β⁷) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Auf S. 119 füge gleich hier hinter an: — Ist als $Th(OH)_4 + 4H_5NO_5$ zu betrachten. J. H. KASTLE (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 816).

γ) *Allgemeine Eigenschaften.* — Zu S. 119, Z. 9 im letzten Absatz. — Swl. in wasserfreiem Aceton. A. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4328).

Zu S. 119, Schluß. — Das Absorptionsspektrum zeigt eine starke Eigenabsorption des Th, die zu einer völligen Verdeckung der selektiven Absorption des $Th(NO_3)_4$ führt. SCHAEFER.

Zu S. 120, Z. 3 v. o. — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.180$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.051$ [für die wasserfreie Verb.?] (1678 g/l, 18°). ST. MEYER. — Die Osmose durch Porzellanmembranen ist (entgegen derjenigen der meisten andern (außer Al) Nitratlsgg.) bei keiner Konz. Null. F. E. BARTELL u. C. D. HOCKER (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1036). — Zersetzungsspannung zwischen Pt-Drähten 1.87, zwischen Pt-Anode und bewegter Hg-Kathode 1.06 Volt. L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1970).

Zu S. 120, Z. 7 v. o. — $Mg(OH)_2$ (frisch gefällt) wird von $Th(NO_3)_4$-Lsg. kolloid gel. F. HALLA (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 262). — $Sn(OH)_4$-Sol wird (nicht in Übereinstimmung mit dem Schulze-Hardy-Gesetz) koaguliert. L. GHOCH u. N. R. DHAR (*J. Pharm. Chim.* **29**, (1925) 4353).

δ) *Reinheit und Prüfung darauf.* — Zu S. 120, Ende des 2. Absatzes. — Im reinen Ms : Th = 0.559 (0.508) × 10^{-7}. H. N. MC COY u. L. M. HENDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1316).

Auf S. 120 lies vor dem 2. Absatz v. u.:

E. *Thoriumnitrat-Ammoniake.* a) *Allgemeines.* — Man leitet über $Th(NO_3)_4$ mit 3% bis 2 Mol. H_2O unter sehr gelindem Erwärmen trocknes NH_3, wobei die Temp. auf 50° bis 60° steigt, zerreibt die zusammengebackene harte M., leitet NH_3 darüber und entfernt den Übsch. durch längeres Erhitzen auf 40° bis 50°. — Weißes kristsch. Pulver. Luftbeständig. L. in Säuren. W. zers. KOLB (146).

b) $Th(NO_3)_4,3NH_3,2H_2O$. — Aus $Th(NO_3)_4$ mit mehr als 4% H_2O. — W. zers. zu $Th(OH)_3NO_3$. KOLB.

	Berechnet.	KOLB. Gefunden.			
Th	40.95	41.14	41.33	40.76	
NO_3	43.70	43.71			
NH_3	9.00	8.78	8.99	8.79	8.99

c) $2Th(NO_3)_4,7NH_3,2H_2O$. — Aus $Th(NO_3)_4$ mit 3.26% H_2O. — Gef. 46.18% ThO_2, 38.3 N_2O_5, 10.32 NH_3 (ber. 46.73, 38.18, 10.55). KOLB.

F. *Ammoniumthoriumnitrate.* — So lies auf S. 120, Z. 1 im 2. Absatz v. u. und fahre fort:

F¹. *Mit nicht angegebener Zusammensetzung.* — [Hierzu S. 121, 5. Absatz.] Krist. mit erheblichen Mengen ThC-Verb. W. METZENER (*Ber.* **46**, (1913) 983).

F². *Bestimmte Verbindungen.* — Es folgt Abschnitt E. von S. 120 u. 121.

Thorium und Schwefel.

I. Thoriumsulfide. b) ThS_2. — Zu S. 122, Z. 3 v. u. im 2. Absatz. — Das nach (2) [S. 121] erhaltene dunkle Sulfid wird von HCl angegriffen. MOISSAN und ÉTARD (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1274).

II. Thorium, Schwefel und Sauerstoff. — „auch Stickstoff" auf S. 122 im letzten Absatz ist zu streichen.

C. *Thoriumsulfate.* a) *Basisch.* α) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 124, Z. 2 v. u. im Abschnitt C, a, α). — Die Verb. von DEMARÇAY war wohl $ThO.SO_4,5H_2O$. Die hydrolysierte Lsg. verbraucht bis zum Farbenumschlag des Indikators [S. 821] 1.75 Mol. KOH auf 1 Mol. $ThO.SO_4$. HALLA (260).

β) ThO_2,SO_3,xH_2O. *Bzw.* $ThO.SO_4,xH_2O$. β³) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Zu S. 125, Z. 2 v. o. — Auch M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **24**, (1911) 232 [II]). [BARRE (*Compt. rend.* **151**, (1910) 72 ist [I].]

β⁴) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Den 3. Absatz auf S. 125 lies folgendermaßen: — Aus der Lsg. von c², ϑ) bei 55°, die β⁴) im Gleichgew. mit c², δ) enthält, in Ggw. von so viel W., daß $Th(SO_4)_2$ vollständig zers. werden kann, indem man den Nd. von β⁴) sofort entfernt, wenn u. Mk. β³) auftritt. — Wollig. Geht leicht in β³) über. — Gef. im Mittel 65.7% ThO_2, 20.8 SO_3, 13.6 H_2O (ber. 66.37, 20.07, 13.55). BARRE (II).

Auf S. 125 ist nach dem 3. Absatz einzufügen:

β⁵) *Mit 5 Mol.* H_2O. — 1. Man raucht ThO_2 mit H_2SO_4 ab, mischt mit $MgCO_3$ in Ggw. von W., wobei sich unter Erwärmung und Entw. von CO_2 ein sandiger Nd. bildet, und trocknet an der Luft. — 2. Sd. $Th(NO_3)_4$- oder $Th(SO_4)_2$-Lsg. wird mit übsch. $MgSO_4$ versetzt und der wollige, scheinbar kristsch. Nd. an der Luft getrocknet. Auch die Mutterlauge gibt beim Eindampfen wiederholt den Nd. Er hinterläßt beim Absaugen auf dem Filter ein weißes amorphes Pulver von anderem Aussehen. F. HALLA (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 260).

c) *Normal.* $Th(SO_4)_2,xH_2O$. c[1]) *Wasserfrei.* — Zu S. 126, Z. 4 im 2. Absatz. — Man durchfeuchtet geglühtes ThO_2 mit W., übergießt mit konz. H_2SO_4 und raucht den Übsch. vorsichtig ab. Beim Nichtdurchfeuchten bleibt ein Teil des ThO_2 unverändert. I. KOPPEL (*Die Chemie des Th*, 41).

Zu S. 126, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Man verjagt die übsch. H_2SO_4 (aus der durch Lösen des mit NH_3 gefällten und gut gewaschenen ThO_2, aq. in H_2SO_4 erhaltenen Verb.) unter 300°. BARRE (II, 223). Das H_2O entweicht bis auf Spuren bis 450°. Völlige Entwässerung ist ungemein schwierig, weil zwischen 450° und 500° leicht SO_3 mit fortgeht. B. BRAUNER bei ABEGG (*Handbuch* III, 2, 800).

Auf S. 126, Ende des 2. Absatzes lies: — 3. Man tropft zu der Lsg. von 100 g $Th(NO_3)_4,12H_2O$ [in der Handschrift Sulfat; das 12-Hydrat ist wohl gemeint? P.] in höchstens 300 g W. 50 g konz. H_2SO_4 unter Kühlung, filtriert ohne Auswaschen und erhitzt zuerst mäßig, dann stärker, aber nicht über 360°. J. ZICKERMANN (*Studien über das Gleichgew. im System $(NH_4)_2SO_4$-$Th(SO_4)_2$-H_2O, Dissert., Berlin* **1923**, 17 [Maschinenschrift]). — 4. Darst. aus den Mineralien siehe S. 80ff., 807.

Zu S. 126, Z. 20 v. u. — Beträchtlich l. in Eiswasser. BARRE (II, 223).

Zu S. 127, Z. 10 v. o. — Löslichkeit in Schwefelsäure bei 25° nach F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 186):

Normalität der H_2SO_4	100 g Fl. enthalten g ThO_2	g $Th(SO_4)_2$	Bodenkörper
Wasser	1.015	1.593	$Th(SO_4)_2,9H_2O$
1.1	1.14	1.831	
2.16	0.9265	1.488	
4.32	0.545	0.8751	
6.68	0.2685	0.4312	
9.68	0.0651	0 1045	$Th(SO_4)_2,8H_2O$
10.89	0.0396	0.0636	
15.15	0.0192	0.0308	$Th(SO_4)_2,4H_2O$.

Die Löslichkeit in H_2SO_4 ist am größten bei 3 bis 4% (in Lsg. saures Salz?); bis 10% H_2SO_4 ist $Th(SO_4)_2$ Bodenkörper; im einzelnen bei 29° in 100 g Lsg.:

H_2SO_4	0.000	1.072	1.941	2.821	3.843	5.212	8.055	10.105
$Th(SO_4)_2$	1.722	1.919	2.017	2.060	2.061	2.035	1.863	1.702

BARRE (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 647 [III]).

Zu S. 127, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Löslichkeit in Ammoniumsulfat (K_2SO_4,Na_2SO_4) auch BARRE (II, 225).

Zu S. 127, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Die Löslichkeit in Lithiumsulfat steigt regelmäßig mit wachsendem Gehalt der Lsg. daran; im einzelnen bei 25° in 100 g W.:

Li_2SO_4	0.00	2.57	4.93	6.98	9.23	11.13	13.18	16.12	20.49	25.18
$Th(SO_4)_2$	1.722	4.13	6.20	7.95	9.68	11.05	12 54	14.52	16.92	18.87

Bodenkörper ist stets $Th(SO_4)_2$. Verdampfen der Lsgg. gibt Kristalle beider Verbb. Doch scheinen die Lsgg. fast sicher ein Komplexsalz zu enthalten. BARRE (III). — 100 ccm der Lsg. in Ammoniumnitrat-, -chlorid-, -perchlorat-Lsgg. enthalten bei 25° x g $Th(SO_4)_2$ nach ZICKERMANN (66, 67, 68):

Normalität der Lsg.	Wasser	1/4	3/8	1/2	3/4	1	2
x in $(NH_4)NO_3$-Lsg.	1.85	2.54		2.95		3.78	4.58
x in NH_4Cl-Lsg.		2.29		2.39		3.12	2.88
x in $(NH_4)ClO_4$-Lsg.			3.32		3.39		

$Th(SO_4)_2$ setzt sich mit NH_4Cl zu den einfachen Salzen um, mit $(NH_4)NO_3$ vielleicht; mit $(NH_4)ClO_4$ entsteht etwas $Th(ClO_4)_4$. ZICKERMANN (69).

c²) *Wasserhaltig.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 127, Z. 5 im vorletzten Absatz. — c¹) liefert bei 25° beim Schütteln mit W. und $H_2SO_4 < 2.16$ n. stets das 9-Hydrat; mit 4.3 und 6.68 n. H_2SO_4 zunächst 8-Hydrat, das mit ersterer in 14 Tagen, mit letzterer in 5 Wochen in 9-Hydrat übergeht; mit 9.68 n. H_2SO_4 auch nach 14 Tagen nur 8-Hydrat; mit 15.15 n. H_2SO_4 4-Hydrat. WIRTH (187). [S. a. unter c¹) (sowie c², δ), η), ϑ).] Aus wss. Lsg. entsteht so gut wie immer das 8-Hydrat. ZICKERMANN (12).

δ) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 128, nach Z. 6 im 3. Absatz. — Es ist über H_2SO_4, D. 1.84, zu trocknen. W. F. HILLEBRAND (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 5). — 3. Aus c¹) in 15.15 n. H_2SO_4 bei 25°. WIRTH (188). Aus Lsgg. etwas über 47°, KOPPEL (44); zwischen 43° und 60°. ZICKERMANN (13). Aus c², η) bei 30° in mehr als 30%ig. HNO_3 oder 33%ig. H_2SO_4 [etwa 8.5 n.]. KOPPEL u. HOLTKAMP (278).

Zu S. 128, Z. 10 v. u. — In wss. Lsg. bei 43° bis 100° beständig, WIRTH (188); geht bei etwa 100° in β) über unter gleichzeitiger Abscheidung von basischem Salz. KOPPEL (44). Die Zers. beginnt gegen 55°. BARRE (II, 232). Deshalb und wegen der Langsamkeit der Entwässerung von η) ist die Reindarst. unmöglich (s. die Analysen). ZICKERMANN.

Zu S. 128, Ende. — Gef. 37.19 (37.13; 36.67) % Th, 39.50 (40.24) SO_4 (ber. 46.80, 45.26). ZICKERMANN (15). Der H_2O-Gehalt von 4 Mol. ist richtig, obwohl es bei der aus h. saurer oder w. neutraler Lsg. dargestellten Verb. nie gelang, ihn so weit herabzusetzen, trotz schnellen Waschens mit h. verd. H_2SO_4 und darauf mit A. und Ae., nachdem die Mutterlauge durch kräftiges Absaugen im Goochtiegel ohne Asbestfilz entfernt worden war. Die Ergebnisse der Wägung werden durch die Beschaffenheit der Luft (ob h. und feucht oder k. und trocken), durch die Frische der konz. H_2SO_4 im Exsikkator und durch die Häufigkeit seines Öffnens beeinflußt. HILLEBRAND.

ζ) *Mit 6 Mol. H_2O.* — In diesen Abschnitt auf S. 129 füge entsprechend ein: — 2. Einmal zufällig aus $Th(C_2O_4)_2$ und 10.89 n. H_2SO_4 bei 25°. Beim Wiederholen und aus c¹) entstand η), auch beim Impfen mit ζ). — Sehr feine mkr. Nadeln [Abbildung *a. a. O.*, Tafel IV] ohne Auslöschung; nach dem Absaugen Filz vom Aussehen faserigen Papiers. Bei 25° unbeständig auch in Ggw. von H_2SO_4. — Gef. 49.29 (49.48) % ThO_2, 20.39 H_2O (ber. 49.65, 20.28). WIRTH (188).

η) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Zu S. 129, Ende (Darst. 3.). — 3a. Man trägt 70 g fein gepulvertes c¹) allmählich (4 Stdn.) unter Rühren in 700 ccm Eiswasser ein, dampft auf dem Wssb. ab bis zur Trübung und B. von Kristallen und läßt im Eisschrank stehen. Dabei lösen sich bald die basischen Sulfate und geht das 4- in das 8-Hydrat über. Beim Lösen des $Th(SO_4)_2$ braucht die Temp. nicht genau auf 0° gehalten zu werden. Auch der Rührrückstand besteht aus η). Die anfängliche Erzeugung des 4-Hydrats ist bequemer als das Krist. der Lsg. unter 43°, das oft tagelang dauert, und das schneller verlaufende Eindampfen der Lsg. in der Leere bei 400°. ZICKERMANN (17).

Zu S. 130, Z. 4 im 2. Absatz. — Die Zusammenhäufung zu Warzen [s. a. WIRTH (187)] ist nicht charakteristisch. Die Kristalle sind nur durch sorgfältige optische Prüfung von ϑ) zu unterscheiden. ZICKERMANN (12).

Zu S. 130, Z. 6 v. u. im vorletzten Absatz. — 100 g W. von 25° lösen 1.85 g $Th(SO_4)_2$. ZICKERMANN (22).

Zu S. 131, Ende des 1. Absatzes. — Über B. von 9-Hydrat durch H_2SO_4 s. unter α). — 100 g n/4. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. lösen bei 25° 3.50 g $Th(SO_4)_2$, n/2. 5.58, n. 7.83, 2 n. 16.24 unter B. von Komplexen. [S. a. unter III.] ZICKERMANN (26).

(NH_4)-Salzlsgg. bestimmter Konz. ergeben kolloides ThO_2. ZSIGMONDY (*Kolloidchem.*). Durch n. $(NH_4)_2SO_4$ entsteht bei 25° wohl kolloides $Th(SO_4)_2$. ZICKERMANN (24). Beim Kochen von 43%ig. $(NH_4)_2SO_4$ Lsg. mit η) bilden sich Gemenge von Komplexen. ZICKERMANN (29).

Zu S. 131, Ende von Abschnitt η). — Gef. nach (3a) 40.99, 41.14 (gewichtsanal. als $Th(C_2O_4)_2$); 40.92, 40.84, 40.89, 40.60 (titrimetrisch) % Th (ber. 40.87). ZICKERMANN (19). — Ist immer mit sehr wenig ϑ) verunreinigt. G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 224).

ϑ) *Mit 9 Mol.* H_2O. — Zu S. 131, vorletzter Absatz, Ende von Verf. 1. — Bei allmählichem Erwärmen der Lsg. von $Th(SO_4)_2$ in Eiswasser auf 25° bilden sich reichlich Kristalle von ϑ). HALLOPEAU (223). Man läßt die Lsg. von c¹) in W. krist. und trocknet zwischen Fließpapier. BARRE (II, 223). [Über weitere B. aus c¹) s. unter α).]

Zu S. 131, vorletzter Absatz, Ende von Verf. 2. — Bildet sich aus den niedrigeren Hydraten bei mehrtägigem Stehen mit mäßig konz. (bis 30%ig.) H_2SO_4. WIRTH (189, 200). [S. aber ZICKERMANN unter α).]

Zu S. 131, Z. 6 v. u. — Abbildung bei WIRTH (Tafel IV).

Zu S. 132, Z. 10 v. o. — Das Reflexionsmaximum des Kristall-H_2O bei 3.19 μ zeigt trotz des hohen At.-Gew. des Th keine erhebliche Verschiebung gegenüber den anderen Sulfaten. K. BRIEGER (*Ann. Phys.* [4] **57**, (1918) 287).

Zu S. 132, Z. 7 im 2. Absatz. — Die Auflösungskonstante bei 25°, bezogen auf 1 ccm, dürfte etwa 0.015 sein. C. L. WAGNER (*Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 433).

Zu S. 133, Z. 6 v. o. — Unl. in fl. NH_3. G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140).

ι) *Wässrige Lösungen im allgemeinen.* — Zu S. 133, Z. 9 im Abschnitt ι). — Hydrolyse s. a. S. 821 und unter C, a) [S. 124 u. S. 838]. Hydrolysengrad 0.58%. HOLMBERG bei K. A. VESTERBERG (*Z. anorg. Chem.* **99**, (1917) 11). Hydrolyse der reinen Lsg. erst im Druckrohr vollständig, in Ggw. von $MgSO_4$ bei Siedetemp. F. HALLA (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 261).

Zu S. 133, Z. 4 v. u. im Abschnitt ι). — El. Leitfähigkeit der Lsgg. s. a. S. 818. — In Lsg. sind viel komplexe Ionen, da 62% des ThO_2 zur Anode wandert. E. BODLAENDER (*Beiträge z. Systematik d. selt. Erden, Dissert., Berlin* **1915**, 43).

Auf S. 133 ist vor dem 3. Absatz v. u. einzufügen:

κ) *Kolloides[?]* — Entsteht wohl in der Lsg. von η) in n. $(NH_4)_2SO_4$ bei 25°. ZICKERMANN (24).

d) *Sauer.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Zu S. 133, Ende des 3. Absatzes v. u. — Die höchste Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ in 3- bis 4%ig. H_2SO_4 kann vielleicht durch die B. eines sauren Salzes erklärt werden, dessen Löslichkeit durch einen Überschuß an H_2SO_4 vermindert würde. BARRE (III, 648).

E. *Thoriumdithionat.* $Th(S_2O_6)_2,4H_2O$(?). — So lies auf S. 134 im vierten Absatz und füge dann an dessen Schluß an: — Man digeriert übsch. frisch gefälltes $Th(OH)_4$ mit wss. $H_2S_2O_6$ mehrere Wochen, bringt die Lsg. in die Leere über H_2SO_4, saugt ab und preßt zwischen Fließpapier. — Farblos, kristsch. Zers. sich schon beim Absaugen und Pressen unter Entw. von SO_2. Starkes Glühen führt in reines ThO_2 über. Geht unter W. sehr langsam in Kristalle des Sulfats über. — Die Best. von ThO_2, S_2O_5 und SO_3 in der teilweise zers. Verb. ergibt nach Umrechnung von SO_3 in S_2O_5 die obige Formel. K. KLÜSS (*Ann.* **246**, (1888) 188).

III. Thorium, Schwefel und Stickstoff. *Ammoniumthoriumsulfate.* a) *Allgemeines.* — So lies auf S. 134, Z. 1 im 5. Absatz.

Zu S. 134, Ende des 5. Absatzes. — Bestt. bei 16°. Auch BARRE (II, 239). Die Ergebnisse konnten [bis auf den H_2O-Gehalt der Bodenkörper] durch Best. der Gleichgeww.

im System $(NH_4)_2SO_4$-$Th(SO_4)_2$-H_2O und mkr. Unters. der Bodenkörper bestätigt werden. Bei 25° entsteht aus $(NH_4)_2SO_4 : Th(SO_4)_2 : H_2O = 4.5 : 16 : 5$ g die Verb. $(NH_4)_2Th(SO_4)_3,5H_2O$ in sechseckigen nadelförmigen Prismen; aus 9 : 12 : 10 die Verb. $(NH_4)_4Th(SO_4)_4,3.5H_2O$ in viereckigen abgestumpften Tafeln; aus 9 : 2.5 : 10 die Verb. $(NH_4)_6Th(SO_4)_5,3.5H_2O$ in sechseckigen Tafeln. Zickermann (31, 49). Nach der Überführung zur Anode und der el. Leitfähigkeit liegen Verbb. mit Thoriumaquosulfatanionen vor, deren Komplexität mit sinkendem Gehalt an $(NH_4)_2SO_4$ abnimmt, und die einen Teil des $(NH_4)_2SO_4$ in Nebenvalenz gebunden haben. Dies und der Gew.-Verlust bei 67° bis 128° ergeben die Formeln $[Th(SO_4)_2(H_2O)_4](NH_4)_2SO_4,H_2O$; $\{(NH_4)_2[Th(SO_4)_3(H_2O)_3]\}(NH_4)_2SO_4,0.5H_2O$; $\{(NH_4)_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]\}(NH_4)_2SO_4,1.5H_2O$. Zickermann (57, 58, 61, 64, 73). $(NH_4)_8Th(SO_4)_6,2H_2O$ besteht bei 25° nicht. Zickermann (52, 73). — Die von Barre benutzte Best. des Glühverlustes bei beginnender Rotglut ($(NH_4)_2SO_4 + H_2O$) ist ungenau. Zickermann (53).

b) $(NH_4)_2Th(SO_4)_3,xH_2O$. α) *Mit 4 Mol. H_2O* [?]. — So lies auf S. 134 im Abschnitt F, b) und ergänze ihn folgendermaßen: — Der H_2O-Gehalt scheint von Barre ohne Nachprüfung übernommen worden zu sein. Zickermann (53). — Nach a). Barre (I; II, 240). — Gef. 32.6% $(NH_4)_2SO_4 + xH_2O$, 42.0 ThO_2, 38.1 SO_3 (ber. 32.45, 42.08, 38.18). Barre (II).

Auf S. 134 ist nach Abschnitt b) einzufügen:

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Nach a). — El. Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
λ	135.40	157.30	180.50	206.80	243.55	286.54.

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 151.14$. Das komplexe Ion wird also im Gegensatz zu c) und d) vollkommen hydrolysiert. — Verliert 1 Mol. H_2O (ber. 2.79 %) leichter als die andern (gef. bei 75° 1.25%, 95° 10.38, 128° 11.68). — Gef. 5.39 (5.21) % NH_4, 36.20 (36.22) Th, 44.92 (43.84) SO_4 (ber. 5.58, 35.93, 44.56). Zickermann (48, 61, 63).

c) $(NH_4)_4Th(SO_4)_4,xH_2O$. β) *Mit 2 Mol. H_2O* [?]. — Diesen Abschnitt auf S. 134 ergänze wie folgt: — Der H_2O-Gehalt scheint von Barre ohne Nachprüfung übernommen worden zu sein. Das Salz, das beim Erhitzen $Th(SO_4)_2$ abspalten soll, ist vielleicht nicht vollständig einheitlich. Zickermann (53, 52). — Nach a). Barre (I; II, 240). — Gef. 41.6% $(NH_4)_2SO_4 + xH_2O$, 36.4 ThO_2, 44.3 SO_3 (ber. 41.40, 36.50, 44.16). Barre (II).

Auf S. 134 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

γ) *Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O.* — 1. Man schüttelt 43%ige $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. mit $Th(SO_4)_2$ bei Zimmertemp. — 2. Nach a). — El. Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
λ	132.56	151.42	167.71	188.62	212.10	242.28.

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 109.72$. Viel weniger komplex als d); über die Hälfte der Kurve liegt außerhalb der Basizitätsgrenze [175]. — Verliert $^1/_2$ Mol. H_2O bei 82° (gef. 1.16%, ber. 1.20), $3^1/_2$ Mol. bei 125° (gef. 8.26%, ber. 8.39). Zickermann (29, 46, 60, 62).

				Zickermann (31,46).				
		nach		(1)			(2)	
NH_4	9.60	9.14		9.24	9.52	9.43		9.49
Th	30.91	31.13		30.87	30.93	30.98		30.82
SO_4	51.12	51.04		50.60		50.93		
H_2O	8.39		8.47				(8.26?)	
$(NH_4)_4Th(SO_4)_4,3^1/_2H_2O$	100.02							

d) $(NH_4)_6Th(SO_4)_5,xH_2O$. α) *Mit 3 Mol. H_2O* (?). — So lies auf S. 134 im letzten Absatz. — [Statt „undurchsichtig" muß es „durchsichtig" heißen.] Barre (II, 240).

Auf S. 135 ist hinter dem 1. Absatz einzufügen:

β) *Mit* $3^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Nach a). — Sehr gut l. in W. — El. Leitfähigkeit bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
λ	131.40	144.20	162.09	178.33	199.29	223.87.

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 92.47$. Sehr geringe Spaltung des Komplexions. — Verliert bei 74° $1^1/_2$ Mol. H_2O (gef. 3.51%, ber. 3.06), bei 99° und 120° nahezu $3^1/_2$ Mol. (gef. 6.56 u. 6.72%, ber. 7.13). — Gef. 12.24 (12.15, 12.11)% NH_4, 25 94 (25.89, 26.48) Th, 54.26 (54.51, 53.70) SO_4, 6.72 H_2O (ber. 12.26, 26.29, 54.33, 7.13). ZICKERMANN (42, 53, 59, 62, 43).

γ) *Mit 5 Mol.* H_2O (?). — Scheint sich mitunter nach β) zu bilden. — Verwittert leicht. — Gef. 12.24 (12.15)% NH_4, 25.89 (25.41) Th, 52.09 (53.39) SO_4, 9.78 H_2O (ber. 11.88, 25.51, 52.72, 9.89). ZICKERMANN (42).

Thorium und Selen.

A. *Thoriumselenid.* — Auf S. 135 lies auf Z. 3 bis 5 dieses Abschnitts: — Aus ThC_2 in Se-Dampf unter Dunkelrotglut mit sehr lebhaftem Erglühen. — Verd. HCl entw. H_2Se. MOISSAN u. ÉTARD (*Compt. rend.* **122**, (1896) 573; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1274).

B. *Thoriumselenite.* a) *Normal.* $Th(SeO_3)_2,xH_2O$. — Hinter B, a, α) ist auf S. 135 einzuschieben, wodurch „β)" dort zu „γ)" wird.

β) *Mit* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O [?]. — Man fällt sd. $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit SeO_2, saugt ab, wäscht mit wenig SeO_2 enthaltendem h. W. und trocknet auf Ton. SUNG SZE BIU (*Verss. zur anal. Best. von Zr u. Ti mit seleniger Säure, Dissert.* [Hdschr. ohne Jahr], *Berlin* **1923** [?], 21, 37).

	SUNG SZE BIU							
	Gefunden							
ThO_2	49.48		49.49	49.06		49.20		48.92
SeO_2		40.73			37.03		42.66	

C. *Thoriumselenat.* $Th(SeO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit 8 Mol.* H_2O [?]. — Zu S. 135, Z. 2 v. u. — Monoklin prismatisch, mit vorherrschend {001} und {110}, sehr häufig Zwillinge nach {100}. a : b : c = 0.6037 : 1 : 0.6712; β = 98° 20′. Völlig isomorph mit β) [s. dieses, S. 136] und mit $Th(SO_4)_2,9H_2O$. ROSATI.

β) *Mit 9 Mol.* H_2O. — Zu S. 136, Z. 8 im 2. Absatz. — Kubischer Typus mit dodekaedrischer Hauptstruktur. F. VON FEDOROW (*Z. Kryst.* **52**, (1913) 116).

Thorium und Fluor.

A. *Thoriumfluoride.* a) $ThFl_4$. — So lies auf S. 136, Z. 1 im letzten Absatz.

α) *Wasserfrei.* — Zu S. 136, Z. 6 im letzten Absatz (Darst. 2.). — Auch CHAUVENET (I[a], 431).

Zu S. 136, Z. 3 v. u. — Auch h. H_2SO_4 greift nicht an. CHAUVENET (I[a], 432).

Zu S. 137, Z. 2 v. o. — Gef. nach (2) 75.68% Th, 24.36 Fl (ber. 75.36, 24.64). CHAUVENET (I[a], 432).

Auf S. 137 lies nach Z. 3 v. o.:

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Aus γ) oder δ) in trocknem H bei 100°. — Verhalten in der Hitze s. bei δ). — Gef. 67.68% Th, 21.43 Fl (ber. 67.48, 22.06). CHAUVENET (I[a], 433).

γ) *Mit 4 Mol.* H_2O. — Es folgt der 2. Absatz von S. 137 mit den Ergänzungen:

Zu S. 137, 2. Absatz, Ende von Darst. 2. — Man gießt $Th(NO_3)_4$-Lsg. in nicht zu großem Übsch. allmählich in schwach essig- oder besser salpetersaure Alkalifluoridlsg. und wäscht den gallertartigen sehr voluminösen Nd., der sich leicht absetzt, durch Dekantieren, dann mit h. W. an der Pumpe. F. PISANI (*Compt. rend.* **162**, (1916) 791).

Zu S. 137, Z. 7 im 2. Absatz. — 4. Aus δ) in trockner Luft oder trockner Leere. CHAUVENET (I[a], 433).

Zu S. 137, Z. 6 v. u. im 2. Absatz. — Verhalten in der Hitze s. bei δ).

Zu S. 137, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Die Lsg. in W. von 25° enthält 0.17 mg ThO_2/l. W. I. SPICIN (*J. russ. phys. Ges.* **49**, (1917) 357; *C.-B.* **1923**, III, 657). Unl. in W. und in HFl. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 313). — Unl. in HNO_3 und in Königswasser (Unterschied von U^{VI}); l. in konz. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., der etwas H_2O_2 zugesetzt ist (wie U^{VI}). A. FLECK (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 250). — $Th(NO_3)_4$ im Übsch. löst etwas vom frisch gefällten. PISANI.

Zu S. 137, Ende des 2. Absatzes. — Gef. nach (4) 61.45% Th, 19.58 Fl, (ber. 61.10, 20.0). CHAUVENET.

δ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Man setzt $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit AgFl um und trocknet auf porösem Thon bei gewöhnlicher Temp. — Gibt an trockener Luft oder in trockener Leere 4 Mol., bei 100° in trockenem H weitere 2 Mol. H_2O ab. Bei 250° entsteht (in H) $Th(OH)Fl_3,H_2O$, bei Rotglut $ThOFl_2$. — Gef. 51.63% Th, 16.41 Fl (ber. 51.38, 16.79). CHAUVENET (I[a], 432).

b) *Von zweifelhafter Formel.* — Raucht man ThO_2 wiederholt mit HFl ab, pulvert fein, schüttelt 50 Stdn. bei 25° mit 40%ig. HFl und preßt zwischen glattem Fließpapier trocken, so erhält man einen Körper mit 69.7% Th und 16.5 Fl (von keiner einfachen Formel), der noch mehr HFl aufnimmt, ohne nach weiteren 50 Stdn. damit gesättigt zu werden. — W. von 25° gibt eine trüb-kolloide Lsg. mit 0.6 g ThO_2/l: 52.8%ige HFl eine Lsg. mit 0.06 g/l. G. LAUSCHKE (*Über die Verarb. von Zirkondioxyd, Dissert., Danzig* (Weida) **1916**, 46); O. RUFF u. G. LAUSCHKE (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 110). — Aus schwach saurer $Th(SO_4)_2$-Lsg. durch HFl oder ein l. Fluorid. LINDSAY LIGHT CO. (*Engl. P.* 164581, 21. 4. 1920). [S. a. S. 809.]

c) *Doppelsalze.* — Nun folgt S. 137, 3. Absatz.

B. *Thoriumoxyfluoride.* — Auf S. 137 lies nach dem 4. Absatz:

b) $Th(OH)Fl_3,H_2O$. — Oder $ThO_2,3ThFl_4,6H_2O$; oder $ThFl_3,3H_2O$? — Erhitzen von $ThFl_4$,aq. im H- oder HFl-Strom. — Gef. 71.16% Th, 17.23 Fl (ber. 71.6, 17.5). CHAUVENET (I[a], 433).

c) $ThOFl_2$. — Zu S. 137, Z. 1 im 2. Absatz v. u. — Kann als Oxyfluorid oder als Verb. von $ThFl_4$ mit ThO_2 aufgefaßt werden. CHAUVENET (I[a], 435).

Zu S. 137, Z. 3 v. u. im 2. Absatz v. u. — Hält auch nach dem Tocknen in der Leere noch W. zurück. CHAUVENET (I[a], 435).

Zu S. 137, Ende des 2. Absatzes v. u. — Gef. 81.95% Th, 12.81 Fl (ber. 81.15, 13.26). CHAUVENET.

Thorium und Chlor.

I. Thoriumchlorid und Thorium, Chlor und Wasserstoff. A. *Thoriumchlorid.* $ThCl_4$. a) *Wasserfrei.* — Zu S. 137, letzter Absatz, Ende von Darst. 1. — B.-Wärme + 339.43 Kal. oder 84.86 für 1 At. Cl (sehr nahe bei $LaCl_3$ und $NdCl_3$). CHAUVENET (I[a], 441).

Zu S. 138, Ende von Darst. 2. — Man erhitzt el. und kann gasförmige Red.-Stoffe durch die hohle Elektrode zuführen. G. SIEBERT u. E. KORTEN (*D. R.-P.* 355485, 14. 12. 1920).

Zu S. 138, Z. 6 von Darst. 5. — Bei Rotglut bilden sich auch geringe Mengen Oxychlorid. B. NEUMANN u. H. RICHTER (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 301).

Zu S. 138, Ende von Darst. 5. — Aus reinem käuflichen ThO_2 im Porzellanschiff und -rohr bei 1000° (Windofen), wobei das $ThCl_4$ sublimiert, nicht völlig rein. D. LELY JR. u. L. HAMBURGER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 212). Aus ThO_2 und CCl_4, das dicht unter seinem Sdp. von Cl lebhaft durchströmt wird, bei etwa 900°. ThO_2 über das Oxalat aus sehr reinem $ThCl_4$ dargestellt, im CO_2-Strom ausgeglüht. A. VOIGT u. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 283).

Zu S. 138, Ende von Darst. 7. — Die Rk. verläuft bei 650° bis 700° schnell (in 4 Stdn. 55 g) und quantitativ. Oxychlorid wird nicht gebildet. CHAUVENET (I[a], 436).

Zu S. 138, Z. 10 v. u., Verf. 8. — Die Rk. beginnt mit anfangender Rotglut. In 3 bis 4 Stdn. lassen sich beträchtliche Mengen völlig reines $ThCl_4$ sehr einfach darstellen. Der größte Teil bleibt krist. (ziemlich lange Nadeln) im Schiff; ein ziemlich kleiner verflüchtigt sich und bildet 1 bis 2 cm lange prismatische Nadeln. C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 378). Auch W. KLEMM (mit J. ROCKSTROH) (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 247).

Zu S. 139, Darst. 9. — Zur Reinigung (auch des nach Darst. 5.) von ThO_2 und $ThOCl_2$ sublimiert man in der Leere in einem eisernen zweckmäßig doppelwandigen Zylinder mit el. Heizung im Mantel. $ThCl_4$ sublimiert an ein Rohr mit W.-Kühlung. $ThOCl_2$ sublimiert wenig, setzt sich zum größten Teil in ThO_2 und $ThCl_4$ um. LELY u. HAMBURGER.

Zu S. 139, nach Darst. 11. — 11[a]. Aus $ThOCl_2$ bei Rotglut quantitativ. Rückstand 41.25% ThO_2 (ber. 41.4). CHAUVENET (I[a], 438, 439, 446).

Zu S. 139, Darst. 13. — Auch CHAUVENET (I[a], 438).

Zu S. 139, Ende des 1. Absatzes. — 15. Aus Monazit oder bei 1150° aus Thorit [s. a. S. 807 und 872] durch $COCl_2$. J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1154).

Zu S. 139, Z. 9 v. u. — Auch CHAUVENET (I[a], 436, 439).

Zu S. 139, Z. 8 v. u. — Die ziemlich langen Nadeln nach (8), die im Schiff bleiben, bestehen aus aneinander gereihten Oktaedern. MATIGNON.

Zu S. 139, nach Z. 7 v. u. — Hat wohl (nach der Unlöslichkeit in fl. Cl) ein Ionengitter. W. BILTZ u. E. MEINECKE (*Z. anorg. Chem.* **131**, (1923) 5).

Zu S. 139, Z. 6 v. u. — $D._4^{25}$ 4.59; Mol.-Vol. 81.5. KLEMM (250). Danach Kontraktionskonstante 0.95. I. I. SASLAWSKY (*Z. anorg. Chem.* **146**, (1925) 317).

Zu S. 140, Z. 3 v. o. — Schmp. 770°, W. BILTZ u. E. KEUNECKE (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 176); (des etwas Oxychlorid enthaltenden) am wahrscheinlichsten $\leq 765^0 \pm 2^0$, KLEMM (249); 820° [wegen des Oxychlorid-Gehalts? P.] (Gemisch von 4.7 g mit 6.5 g KCl 638°). NEUMANN u. RICHTER. $D_4^{804/863}$ 3.3_2; $D._{765} = 3.30$ bis 3.35; Mol.-Vol. der Schmelze bei 922° ~ 110. KLEMM (244, 250, 298). Quotient aus Mol.-Vol. fest bei Zimmertemp. und fl. beim Schmp. 0.74. KLEMM (311). Das geschm. dürfte nach dem Mol.-Vol. weitgehend, aber merklich weniger als $LaCl_3$ dissoziiert sein. KLEMM (299). Die Schmelze ist gegenüber dem festen auffällig weiträumig, wie die anderer Verbb., die an der Grenze zwischen Mol.- und Ionenschmelzen stehen. KLEMM (312). Die Schmelze ist eine unvollkommene Ionenschmelze. W. BILTZ u. W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 294 [II]). Ausdehnungskoeffizient des geschm. schätzungsweise 20 bis 30 × 10^{-5}. KLEMM (306). Das geschm. leitet el. gut. Die spez. Leitfähigkeit steigt bis zum Sdp. linear mit der Temp.: 814° 0.61, 843° 0.67, 866° 0.71, 889° 0.76, 922° 0.78. VOIGT u. BILTZ (283). Temp.-Koeffizient 0.0034. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 307); im Durchschnitt ber. aus der Zers.-Spannung 1.875 × 10^{-3}. NEUMANN u. RICHTER (301). Der Wert der spez. Leitfähig-

keit beim Schmp. ist um rund 10% zu erhöhen. W. BILTZ u. W. KLEMM (*Z. physik. Chem.* **110**, (1924) 323). Leitvermögen des geschm. in der Nähe des Schmp. 0.65. BILTZ u. KEUNECKE (176). Spez. und äq. Leitfähigkeit von geschm. nach BILTZ u. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 276):

t°	765° (Schmp.)	814	843	866	889	922
ϰ	0.56	0.64	0.70	0.75	0.80	0.82
μ/n	16	18	20	21	23	23

Zers.-Spannung der Schmelze bei 765° 1.70 Volt, 818° 1.60, 872° 1.50, 925° 1.40. NEUMANN u. RICHTER (301). Sublimiert in trocknem $COCl_2$ ohne Änderung der Zus. und Lösungswärme. CHAUVENET (I[a], 440). Siedet bei 922° lebhaft. VOIGT u. BILTZ (283).

Zu S. 140, Z. 1 im letzten Absatz. — NO_2 und die andern bei $ZrCl_4$ [S. 727] genannten Körper wirken nicht. MATTHEWS.

Zu S. 140, Z. 9 im letzten Absatz. — Na red. [das geschm.]; Mg liefert ein Gemenge von MgO und ThO_2, Al eine Legierung; Elektrolyse (der KCl-haltigen Schmelze) anscheinend nur stark O-haltiges Thorium. B. NEUMANN u. H. RICHTER (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 301).

Zu S. 140, Z. 21 v. u. — Primäre Chloride der Methanreihe werden bei 250° in Aethylenkohlenwasserstoff und HCl zers. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **141**, (1905) 238; **156**, (1913) 658). PJ_3 und SnJ_4 wirken. T. KARANTASSIS (*Compt. rend.* **182**, (1926) 1393). Quarzglas reagiert mit der Schmelze (mehr als mit $ScCl_3$,YCl_3,$LaCl_3$), wodurch sie blasig wird. KLEMM (239).

Zu S. 140, Z. 18 v. u. — W. wird aus der Luft ziemlich schnell aufgenommen. CHAUVENET (I[a], 439).

Zu S. 140, Z. 10 v. u. — Klar l. in W. unter beträchtlicher Erwärmung. MATIGNON. Lösungswärme bei 15° 56.7 WE. CHAUVENET (I[a], 439).

Zu S. 140, Z. 7 v. u. — Spez. Wärme (10^4C) bei 18° der Lsg. von m Äq.-Normalität: für 0.5 m 9443, 1 m 8954, 2 m 8118, 3 m 7435, 4 m 6860. K. JAUCH (*Z. Phys.* **4**, (1921) 442). Mol.-Refraktion für Na-Licht bei 18° für äq. Konzz. 0.5 bis 4 im Mittel 39.60. A. HEYDWEILLER (*Physikal. Z.* **26**, (1925) 531). Sichtbare Farbenzerstreuung $10^3\,\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha = 31$; $10^3\,\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha = 56$. HEYDWEILLER (535). — Hydrolyse s. S. 821. Hydrolysegrad 0.88%. HOLMBERG bei K. A. VESTERBERG (*Z. anorg. Chem.* **99**, (1917) 11). Äq. Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. 90. JAUCH. [Im übrigen s. S. 818.] Zersetzungsspannung zwischen Pt-Draht-Elektroden 1.94 Volt, L. M. DENNIS u. P. A. VAN DER MEULEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1970); der n. Lsg. (in HCl) 1.69 ± 0.0013. K. HOLMBERG (*Ark. Kem. Min.* **1**, (1903/4) 11).

Zu S. 141, Z. 2 v. o. — Fl. H_2S und fl. Cl lösen nicht und wirken nicht ein. BILTZ u. KEUNECKE (172).

Zu S. 141, Z. 12 v. o. — A. und Ketone [vgl. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (451)] liefern Additionsverbb.; Monocarbonsäuren zunächst Lsgg., in denen dann Cl leicht gegen die Säurereste (teilweise oder völlig, letzteres z. B. bei Rk. mit Eisessig) ausgetauscht wird; Ester Anlagerungsverbb., die vermöge der freien OH Gruppe bei höherer Temp. in Substitutionsverbb. übergehen. G. JANTSCH u. W. URBACH (*Helv. Ch A.* **2**, (1919) 491). Mono- und Polycarbonsäuren sowie ihre Ester wirken nicht; Oxysäuren der Fettreihe und Oxysäureester bilden unter Austritt von HCl atomistische Verbb. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHM (451). [Näheres unter Th und C.] Additionsprodd. von Chloroform und Substitutionsprodd. mit Phenolen konnten nicht erhalten werden. JANTSCH u. URBACH (495).

Auf S. 141, Z. 3 bis 1 v. u. im 1. Absatz lies: — Die Verbb. mit NH_3 und mit Aminen gleichen denen des $ZrCl_4$ [S. 30 u. 728]. MATTHEWS. Mit Chlorhydraten der org. Basen (außer Pyridin und Chinolin) sowie mit Alkalichloriden konnten kristsch. Doppelsalze nicht erhalten werden. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (427).

Zu S. 141, Schluß von Abschnitt a). — Gefällt nach MATIGNON u. DÉLEPINE [Verf. 5.] 62.93 (63.19)% Th, 36.42 (35.65) Cl (ber. 62.03, 37.97). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (446). Nach (8) gef. 37.34, 37.75, 37.84% Cl (ber. 37.91), MATIGNON; 62.35 Th, 37.72 (37.81) Cl (ber. 62.67, 37.93). KLEMM (247). Die Zahlen unter (10) nach Abzug einer kleinen Menge P vom Gew. der Probe. Ber. 62.23% Th, 37.77 Cl. SMITH u. HARRIS. Gef. nach (13) 62.8 Th (ber. 62.12). CHAUVENET (I[a], 438).

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Auf S. 141 ergänze den 3. Absatz v. u. durch: — B.-Wärme aus a) + 15.62 WE. — Gef. 56.57% Th, 34.15 Cl (ber. 56.64, 34.59). CHAUVENET (I[a], 444).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Zu S. 141, 2. Absatz v. u. — B.-Wärme aus a) + 30.47; b, α) + 14.85 WE. — Gef. 52.45% Th, 30.40 Cl (ber. 52.07, 31.80). CHAUVENET (I[a], 444).

γ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Zu S. 142, Z. 3 v. o. (Darst. 2.). — Aus δ) bei gewöhnlicher Temp. in trockner Luft. CHAUVENET (I[a], 443).

Zu S. 142, Z. 2 v. u. bei Darst. 3. — So entstehen große diamantglänzende rhombische pyramidale Kristalle mit ziemlich 4 At. Cl auf 1 At. Th, aber mehr als 7 Mol. H_2O [siehe ε)] im Gemenge mit kleinen nadelförmigen Krusten (Oxychlorid), von denen sie mech. schwierig zu trennen sind. SCHILLING (*Dissert.* **1901**, 70).

Zu S. 142, Analysen von γ). — Gef. 46.25% Th, 28.23 Cl (ber. 46.45, 28.35). CHAUVENET (I[a], 444 Fußnote).

δ) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Zu S. 142, Darst. 1. im letzten Absatz. — Man engt eine Lsg. von $Th(OH)_4$ in verd. HCl bis zu beginnendem Ausfallen ein und trocknet auf porösen Platten unter Luftabschluß. CHAUVENET (I[a], 443).

Zu S. 142, Z. 3 v. u. — Nach (1) glänzende Kristalle. CHAUVENET (I[a], 443).

Auf S. 142, letzte Zeile, bis S. 143, Z. 4 v. o. lies: — Gibt an trockener Luft unter schnellem Verlust des Glanzes 1 Mol. H_2O ab, bei 90° in trocknem H oder HCl weitere 3 Mol., bei Wasserbadtemp. noch 2 Mol.; liefert bei 120° bis 160° $Th(OH)Cl_3,H_2O$, bei etwa 200° ein Prod., dessen Zus. zwischen $ThOCl_2$ und $Th(OH)Cl_3$ liegt, bei etwa 250° $ThOCl_2$, bei Rotglut ThO_2. CHAUVENET (I[a], 443).

Zu S. 143, Ende von δ). — Gef. 44.36% Th, 26.98 Cl (ber. 44.84, 27.38). CHAUVENET (I[a], 444 Fußnote).

ε) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Zu S. 143, Z. 1 bis 4 im 3. Absatz. – Konnte nicht erhalten werden, obgleich es nach der Anlagerungswärme von 1 Mol. H_2O (3 bis 2 WE.) entstehen kann. CHAUVENET (I[a], 445). — 1. Beim Stehen der Mutterlauge von $Th(OH)_2Cl_2.8H_2O$. SCHILLING (76). – 2. Aus alkoh. Lsg. von $Th(OH)_2Cl_2,8H_2O$ durch Ae. SCHILLING (78).

Zu S. 143, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — L. in Ae. SCHILLING (78).

Zu S. 143, Ende von ε). — Gef. nach (1) 43.63 (43.62)% Th, 26.49 (26.74) Cl. SCHILLING (77).

ζ) *Mit 11 oder 12 Mol. H_2O (?).* — Zu S. 143, Z. 2 im 4. Absatz v. u. — Nach Darst. 1. entsteht unreines $Th(OH)Cl_3,11H_2O$. SCHILLING (82).

II. Thorium, Chlor und Sauerstoff. A. *Thoriumoxychloride.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Zu S. 143, Ende des vorletzten Absatzes. — Bilden sich, wie durch NaOH, auch bei Zusatz von Borax zu $ThCl_4$-Lsg. [S. 821]. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 140). Oxymonochlorid besteht frei wohl nicht. SCHILLING (84).

b) $ThO_2,xThCl_4$. α) *Gewöhnliches.* $ThOCl_2$. — Zu S. 143, Z. 3. v. u. — Auch CHAUVENET (I[a], 445).

Zu S. 143, Z. 2 v. u. — S. unter I, A, b, δ).

c) *Thoriumoxychloridhydrate* und *Thoriumhydroxychloride.* β) $Th(OH)Cl_3,xH_2O$. β²) *Mit 1 Mol.* H_2O. — Zu S. 145, Ende des 3. Absatzes. — Auch CHAUVENET (I[a], 445).

β⁴) *Mit 11 Mol.* H_2O. — Zu S. 145, Z. 3 v. u. im 6. Absatz. — Ziemlich hygroskopisch. — Ll. in W. und Alkohol. SCHILLING (84).

Zu S. 145, Z. 2 v. u. im 6. Absatz. — So entsteht $ThCl_4,8H_2O$. CHAUVENET (I[a], 445).

γ) $Th(OH)_2Cl_2,xH_2O$. γ²) *Mit 8 Mol.* H_2O. — Zu S. 145, Z. 2 im 3. Absatz v. u. — Man wäscht mit abs. A. auf Ton und preßt sehr schnell zwischen Fließpapier. SCHILLING (74).

Zu S. 145, Ende des 3. Absatzes v. u. — Gibt im Exsikkator HCl ab. Ll. in W. klar. L. in abs. A. gelblichgrün; krist. aus dieser Lsg. durch Ae. unverändert. SCHILLING (75).

D. *Thoriumperchlorat.* $Th(ClO_4)_4$. — Zum vorletzten Absatz auf S. 147. — Jedenfalls durch Lösen von $Th(SO_4)_2$ in $(NH_4)ClO_4$-Lsg. ZICKERMANN (70).

III. Thorium, Chlor und Stickstoff. A. *Thoriumchlorid-Ammoniake.* A¹) *Allgemeines.* — Zu S. 148, Z. 4 v. o. — Auch CHAUVENET (I[a], 458, 462). — Beziehungen zur raumgeometrisch geforderten Koordinationszahl: G. F. HÜTTIG (*Z. anorg. Chem.* **142**, (1925) 139).

Zu S. 148, Z. 5 v. o. — Auch CHAUVENET (I[a], 466).

Zu S. 148, Z. 1 im 4. Absatz v. u. — Alle Verbb. sind weiß. CHAUVENET (I[a], 460, 461).

Zu S. 148, letzte Zeile des 4. Absatzes v. u. — CHAUVENET (I[a], 467). W. dissoziiert die a)-Verbb. wohl zunächst in $ThCl_4$ und NH_3, die aufeinander reagieren unter B. von ThO_2 und NH_4Cl. Es würden also Additionsverbb. vorliegen. Dagegen deutet die Beständigkeit der Verbb. b) gegen W. auf $Th(NH_2)_4,4HCl$ oder $Th(NH_3Cl)_4$. Die c)-Verbb. mit 12 und 18 Mol. NH_3 sind $Th(NH_2)_4,4HCl,nNH_3$ oder $Th(NH_3Cl)_4,nNH_3$. CHAUVENET (I[a], 460, 461, 468).

A². *Einzelne Verbindungen.* α) $ThCl_4,4NH_3$. — Auf S. 148 lies den 2. Absatz v. u. folgendermaßen: — Die über 120° beständige Verb. der b)-Reihe, die $Th(NH_3)_4,4HCl$ oder $Th(NH_3Cl)_4$ ist, gibt im trocknen NH_3-Strom von 160° an HCl ab, schneller bei 250° bis 300°, unter Übergang in $Th(NH_2)_4$, das bei Rotglut $Th(NH)_2$ und bei lebhafter Rotglut (auch im H-Strom) Th_3N_4 liefert. CHAUVENET (I[a], 469).

β) $ThCl_4,6NH_3$. — Zu S. 148, Z. 2 v. u. — 2. Aus $ThCl_4$ und NH_3 bei etwa 100°. In höherer Temp. anscheinend Zers. unter reichlicher Entw. von NH_4Cl-Dampf. MATTHEWS (824). [Möglicherweise ist im Original die Verb. $ThCl_4,8NH_3$ gemeint. P.]

γ) $ThCl_4,7NH_3$. — Zu S. 149, Z. 1 v. o. — Gef. für das aus dem a)-Isomeren ζ) entstandene 47.52 % Th, 23.76 NH_3; für das der b)-Reihe 47.37 % Th, 24.22 NH_3 (ber. 47.11, 24.11). CHAUVENET (I[a], 459, 460).

ε) $ThCl_4,12NH_3$. — Zu S. 149, 4. Absatz. — Gef. für das aus dem a)-Isomeren ζ) entstandene 39.82 % Th, 34.68 NH_3 (ber. 40.18, 35.27). CHAUVENET (I[a], 459).

ζ) $ThCl_4,18NH_3$. a)-*Isomeres.* — Auf S. 149 lies im 5. Absatz: — Auch CHAUVENET (I[a], 459, 462).

c)-*Isomeres.* — Auf S. 149 lies im 6. Absatz: — Auch CHAUVENET (I[a], 461).

B. *Ammoniumthoriumchloride.* a) NH_4ThCl_5. — Zu S. 149, Ende des 5. Absatzes v. u. — Auch CHAUVENET (I[a], 453).

b) $(NH_4)_2ThCl_6,10H_2O$. — Zu S. 149, Ende des 4. Absatzes v. u. — Auch CHAUVENET (I[a], 437, 451). — Gef. 5.8 % NH_4, 35 Th, 32.9 Cl (ber. 5.5, 35.1, 32.3). CHAUVENET (I[a], 453, Fußnote).

Thorium und Brom.

I. Thoriumbromid und Thorium, Brom und Wasserstoff. A. *Thoriumbromid.* $ThBr_4$. — Zu S. 149, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Ein höheres Bromid besteht nicht. O. HÖNIGSCHMID u. ST. HOROVITZ (*Monatsh.* **37**, (1916) 323).

a) *Wasserfrei.* — Zu S. 149, Z. 2 im vorletzten Absatz. — 2. Aus ThO_2 und C im Br-Strom auf die zuverlässigste Weise rein. HÖNIGSCHMID u. HOROVITZ (318).

Zu S. 149, Z. 7 im vorletzten Absatz (Darst. 2.). — Man verreibt ein Gemisch von 4 T. ThO_2 mit 1 T. Zuckerkohle innig im Achatmörser, bringt in ein Quarzschiffchen, leitet durch den Quarz-App. [HÖNIGSCHMID (*Monatsh.* **36**, (1915) 51)] 1 Stde. reinen und trocknen N unter Trocknen des Gemischs durch el. Erhitzen, leitet Br-Dampf ein unter Erhitzen der Stelle des Rohres, an der sich das Gemisch befindet, steigert die Temp. schnell auf Gelbglut, damit $ThBr_4$ sublimiert (in 1 Stde. 5 g), schm. und sublimiert dieses bei heller Rotglut, läßt in N erkalten und verdrängt diesen durch trockne Luft. HÖNIGSCHMID u. HOROVITZ (319). [Diese Darst. auch bei O. HÖNIGSCHMID (*Z. Elektrochem.* **22**, (1916) 19).]

Zu S. 149, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Durch S_2Br_2 selbst bei langem und hohem Erhitzen (800° bis 850°) und durch Bromoform aus ThO_2 nicht zu erhalten. Es entsteht $ThOBr_2$ [s. dieses]. M. BARRE (*Bull. soc. chim.* [4] **11**, (1912) 436).

Zu S. 149, Z. 2 v. u. — D_4. des geschm. 5.77. HÖNIGSCHMID u. HOROVITZ (317). Nach D. 5.67 Kontraktionskonstante 0.99. SASLAWSKY.

Zu S. 150, Z. 3 v. o. — Schm. und Sublimieren erfolgen am besten in N, der mit Br-Dampf beladen ist. Bei etwa 1000° sowohl im indifferenten Gas als im Vakuum Dissoziation. HÖNIGSCHMID u. HOROVITZ (321). Dissoziation in N bei 800°. HÖNIGSCHMID.

Zu S. 150, Z. 9 v. o. — Br wird beim Schmp. und darüber nicht aufgenommen und festgehalten. HÖNIGSCHMID u. HOROVITZ (323). Zers. bei 250° primäre aliphatische Alkylbromide in HBr und den zugehörigen Aethylenkohlenwasserstoff. Die Zers.-Prodd. vereinigen sich über Bimsstein bei 200° wieder zum sekundären oder tertiären Bromid. P. SABATIER u. A. MAILHE (*Compt. rend.* **156**, (1913) 658). Quarzgefäße werden bei 1000° leicht angegriffen. HÖNIGSCHMID.

Zu S. 150, Z. 10 v. o. — W. löst das geschm. verhältnismäßig langsam, so daß HBr nicht entweicht. HÖNIGSCHMID u. HOROVITZ (325); HÖNIGSCHMID.

Zu S. 150, Z. 11 v. o. — Lösungswärme auch CHAUVENET (I[a], 450).

b) *Wasserhaltig.* α) *Mit x Mol. H_2O.* — Zu S. 150, Ende des 2. Absatzes. — Alle Hydrate des $ThBr_4$ (auch $Th_2(OH)Br_7,16H_2O$) verändern sich schnell an feuchter Luft und sind ll. in Wasser. CHAUVENET (I[a], 472).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Zu S. 150, Z. 1 im 3. Absatz. — 1. Aus ε) in trockner Leere. CHAUVENET (I[a], 472).

Zu S. 150, Z. 2 im 3. Absatz. — Große Ausbeute. SCHILLING (91).

Zu S. 150, Z. 4 im 3. Absatz. — Gibt im Exsikkator HBr ab, schneller beim Erwärmen. Bei niederen Tempp. ziemlich lange beständig. Ll. in W. und Alkohol. SCHILLING (91).

Zu S. 150, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — Aus der alkoh. Lsg. scheidet W. kein Salz ab. Ae. gibt eine geringe Menge kristsch. Nd. (vielleicht $Th_2(OH)_3Br_5$, $28H_2O$). Beim Eindampfen erscheinen Nädelchen in einem davon nicht trennbaren Sirup. Dieser löst sich in wss. HBr sehr wenig zu $ThBr_4,8H_2O$; in der alkoh. $ThBr_4$-Lsg. zu $Th(OH)_2Br_2,11H_2O$. SCHILLING (92).

δ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Zu S. 150, Z. 2 v. u. — Auch CHAUVENET (I[a], 472).

ε) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Zu S. 151, Ende des 3. Absatzes. — Gef. 30.58 % Th, 41.28 Br (ber. 30.25, 41.63). CHAUVENET (I[a], 471).

II. Thorium, Brom und Sauerstoff, auch Stickstoff. A. *Thoriumoxy- und -hydroxybromide.* a) $Th_2(OH)Br_7,16H_2O$ (?). — Zu S. 151, Ende des Abschnitts II, A., a). — Gef. 35.28 % Th, 41.87 Br (ber. 34.93, 42.07). CHAUVENET (I[a], 472).

b) $Th(OH)Br_3,xH_2O$. — So lies auf S. 151 im 4. Absatz v. u. und fahre fort:

α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Aus $ThBr_4,12H_2O$ bei 50°. CHAUVENET (I[a], 472).

β) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Nun folgen die Angaben von S. 151 unter II., A., a).

Auf S. 151 ist vor dem 3. Absatz v. u. einzufügen:

b[a]) $Th_2(OH)_3Br_5,28H_2O$. — Man sättigt alkoh. HBr unter Schütteln und zeitweisem Kühlen mit ThO_2, aq., engt die grünliche klare Lsg. bei etwa 50 mm Druck ein und läßt lange über H_2SO_4 stehen. — Weiße Kriställchen. Zerfließt an der Luft nach einiger Zeit unter Abgabe von Br. Ll. in W. und A. — Gef. 32.50 (31.97) % Th, 28.27 (28.46) Br (ber. 32.5, 28.6). SCHILLING (89).

c) $ThOBr_2$. — Zu S. 151, Z. 2 im 3. Absatz v. u. — 1[a]. Aus ThO_2 und S_2Br_2-Dampf. Der Angriff beginnt gegen 300° und wird mit wachsender Temp. schneller. Bei gegebener Temp. wird das aus $Th(C_2O_4)_2$ erhaltene ThO_2 schneller als das aus $Th(OH)_4$ gewonnene umgewandelt. — 1[b]. Aus ThO_2 und Bromoform-Dampf. Starke Erhöhung der Temp. ist zur Entfernung des überschüssigen C nötig. BARRE.

Zu S. 151, Z. 4 im 3. Absatz v. u. — 3. Aus $ThBr_4,12H_2O$ bei 105°. CHAUVENET (I[a], 473). — Sublimiert gegen 800°. BARRE.

Zu S. 151, Z. 2 v. u. im 3. Absatz v. u. — Stark hygroskopisch. Ll. in W.; Lösungswärme +27.96 WE. CHAUVENET. L. in W. ohne Rückstand zu einer klaren Fl. BARRE.

Zu S. 151, vor dem letzten Absatz. — Gef. nach (1[a]) 64.65 % ThO_2, 39.32 Br; nach (1[b]) 39.2 Br (ber. 64.76, 39.15). BARRE.

d) $Th(OH)_2Br_2,xH_2O$. β) *Mit 11 Mol. H_2O.* — Zu S. 152, Ende des 1. Absatzes. — Ll. in W. und Alkohol. SCHILLING (94).

Thorium und Jod.

B. *Thoriumoxyjodide.* — So lies auf S. 152 im 3. Absatz v. u. und fahre fort:

a) $ThOJ_2$. — Aus b) bei 50° im trockenen H-Strom. — Weiß; am Licht schnell gelb. Lsg.-Wärme in W. +21.53 WE. — Gef. 46.63 % Th, 50.70 J (ber. 46.26, 50.54). CHAUVENET (I[a], 474).

b) $Th(OH_2)J_2,2^1/_2H_2O$. *Oder* $ThOJ_2,3^1/_2H_2O$. — Aus c) langsam in trockner Luft. — Sehr zerfließlich. Lösungswärme in W. +10.03 WE. — Gef. 40.46 % Th, 45.41 J (ber. 40.19, 45.22). CHAUVENET (I[a], 474).

c) $Th(OH)J_3,10H_2O$. — Nun folgt der 3. Absatz v. u. von S. 152 mit folgenden Ergänzungen: — Aus der Lsg. von $Th(OH)_4$ in HJ auch in der Wärme. —

Verändert sich im Dunkeln, sehr schnell im Licht. Lösungswärme in W. +8.44 WE. CHAUVENET (I[a], 473).

C. *Thoriumjodat.* $Th(JO_3)_4$. — Zu S. 152, Z. 5 v. u. — Nicht unerheblich l. in $Sc(JO_3)_3$-Lsg. R. J. MEYER (*Z. anorg. Chem.* 86, (1914) 266).

Thorium und Phosphor.

II. Thorium, Phosphor und Sauerstoff. C. *Thoriumsubphosphat.* ThP_2O_6, $11H_2O$. — Zu S. 154, Darst. 1. der Verb. C. — Aus stark mit HCl angesäuerter Lsg. durch eine Lsg. von $Na_2H_2P_2O_6,4H_2O$ in weißen Flocken. M. KOSS (*Chem. Ztg.* 36, (1912) 687). S. a. S. 394, 809, 821.

Zu S. 154, Z. 3 v. u. im 3. Absatz. — Löslichkeit bei 25° in mg ThO_2/l in n. HNO_3 12, n. HCl 24, n. H_2SO_4 53, n. K_2CO_3 250. W. I. SPICIN (*J. russ. phys. Ges.* 49, (1917) 357).

D. *Thoriumphosphate.* b) *Thoriumpyrophosphat.* $ThP_2O_7,2H_2O$. — Zu S. 155, Z. 2 im 2. Absatz. — Zum völligen Abscheiden des Th ist Kochen nötig. Die Lsg. kann an HCl 0.3 n. sein. R. J. CARNEY u. E. D. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* 36, (1914) 1134). — 3. Aus (unreiner) Lsg. der Phosphate in verd. Säuren durch $H_4P_2O_7$ oder l. Pyrophosphate. F. JOST u. A. WEINERT (*D. R.-P.* 286087, 10. 3. 1914).

Zu S. 155, Z. 4 im 2. Absatz. — Wl. in verd. Säuren. JOST u. WEINERT. L. in konz. H_2SO_4. Ll. beim Erhitzen mit $Na_4P_2O_7$; l. in $(NH_4)_2CO_3$ und in Alkalioxalat; wl. in viel überschüssiger $H_4P_2O_7$; fällt aus dieser Lsg. langsam durch Erhitzen, schnell bei gleichzeitigem Zusatz einer starken Säure. CARNEY u. CAMPBELL (1136).

III. Thorium, Phosphor und Schwefel. — So lies auf S. 155 vor dem 2. Absatz v. u., wodurch dieser IV. wird, und fahre fort: — *Thoriumsulfatmetaphosphat.* $Th(SO_4)(PO_3)_2$ [?]. — Man erhitzt $Th(SO_4)_2$-Lsg. mit H_3PO_4 auf etwa 280° oder Monazitsand mit H_2SO_4. — Nach einigen Stdn. Nadeln. Unl. in W. und verd. Säuren. LINDSAY LIGHT Co. (*Engl. P.* 156892, 11. 10. 1919; *C.-B.* 1921, II, 792).

Thorium und Bor.

A. *Thoriumboride.* b) ThB_4. — Auf S. 156 lies im 3. Absatz, Z. 1 bis 6 folgendermaßen: — Man erhitzt ein Gemenge von ThO_2 mit so viel B, daß höchstens 10 bis 12 % in die Schmelze gehen, nach dem Formen von Pillen einige Min. mit 700 Amp. und 100 Volt im Kohletiegel, behandelt die hellgelbe M. mit k. verd. HCl, ebenso die zurückbleibenden prismatischen Kristalle nach dem Pulvern, wäscht und trocknet.

Zu S. 156, Z. 8 im 3. Absatz. — Bei 1300° in N unverändert. H_2S wirkt bei Dunkelrotglut nicht.

Zu S. 156, Z. 5 v. u. im 3. Absatz. — Statt „K_2CO_3" lies „KOH".

Zu S. 156, Z. 3 v. u. im 3. Absatz. — HCl-Gas gibt unter Rotglut $ThCl_4$, BCl_3 und H.

Zu S. 156, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — BH_3 bildet sich bei Einw. von HCl nicht.

Zu S. 156, Ende des 3. Absatzes. — Auch A. BINET DU JASSONNEIX (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17, (1909) 206 [III]).

c) ThB_6. — Auf S. 156 lies im 4. Absatz Z. 1 bis 3 folgendermaßen: — Man verarbeitet die mit übsch. B (über 12 %) erhaltenen teilweise roten Schmelzen mit verd. HCl und entfernt aus dem Gemenge ThB_4 durch konz. HCl.

Zu S. 156, Z. 4 im 4. Absatz. — D.[15] 6.4. In N bei 1300° unverändert. Oxd. bei Rotglut oberflächlich. S-Dampf führt beim Erhitzen in ThS_2 und B_2S_3 über.

Zu S. 156, Schluß des 4. Absatzes. — Binet du Jassonneix (III, 209).

An den Schluß von S. 156 ist anzufügen:

C. *Thoriumborfluorid (?).* — Konnte nicht erhalten werden. E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz (*Z. anorg. Chem.* **159**, (1927) 203).

Thorium und Kohlenstoff.

I. Thoriumcarbide. a) *Von wechselnder und nicht angegebener Zusammensetzung.* — So lies auf S. 157, Z. 2 v. o. und fahre am Ende des 1. Absatzes fort: — Sdp. 5000°, geschätzt nach der fraktionierten Dest. im el. Lichtbogen, etwas niedriger als der von Zr-C [S. 744]. W. R. Mott (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 275, 279, 281). — Liefert als Kathode einen wenig leuchtenden, als Anode einen charakteristischen leuchtenden Th-Lichtbogen. W. S. Weedon (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **16**, (1909) 226). Er ist (bei gleicher Stromstärke und Spannung) zuweilen viel kürzer als der Kohlenbogen. Mott (292).

b) ThC_2. — Zu S. 157, Z. 1 im 2. Absatz. — Immer graphithaltig.

Zu S. 157, Z. 4 im 2. Absatz. — Das Gemenge von ThO_2 und Zuckerkohle wird mit Terpentinöl zur dicken Paste angemacht, stark gepreßt und (vor der el. Erhitzung im Kohlenrohr) im Perrot-Ofen geglüht. Moissan u. Étard (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1274).

Zu S. 157, Z. 15 im 2. Absatz. — Die M. spaltet leicht. Moissan u. Étard.

Zu S. 157, Z. 14 v. u. im 2. Absatz. — Spez. Widerstand von 99.5 %ig. $\sigma \times 10^4 = 0.58$ Ohm bei Zimmertemp. E. Friederich u. L. Sittig (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 187).

Zu S. 157, Z. 13 v. u. im 2. Absatz. — Statt „K_2CO_3" lies „KOH".

Zu S. 157, Z. 12 v. u. im 2. Absatz. — Verbrennt in O bei schwachem Erhitzen mit blendendem Glanz; liefert in S-Dampf unter gutem Erglühen ein Sulfid, in Se-Dampf unter Rotglut mit sehr lebhaftem Erglühen ein Selenid. NH_3 gibt bei dunkler Rotglut ein Nitrid; H_2S zers. bei Rotglut langsam ohne Erglühen; HCl bildet bei Dunkelrotglut unter Feuererscheinung ein wenig flüchtiges Chlorid. Halogene wirken wie auf YC_2. Moissan u. Étard.

Zu S. 157, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — Die Verb. (88.11 % Th, 9.21 C gebunden, 3.09 Graphit, Summe 100.41) liefert mit W. 55.30 (56.20) ccm Gas/1g, das besteht aus 59.77 (59.46) H, 15.16 (15.22) C_nH_{2n-2}, 10.66 (10.72) Äthan, 6.72 (6.37) Propylen und Homologen, 3.09 (3.16) Methan, 2.71 (2.85) Äthylen, 1.66 (1.36) Propan, 0.83 (0.86) Butan. Nach 3—4 Tagen hinterbleibt $ThO_2,2H_2O$. P. Lebeau u. A. Damiens (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1987; *Bull. soc. chim.* [4] **15/16**, (1914) 369; *Ann. Chim. Phys.* [9] **8**, (1917) 221).

Zu S. 157, vorletzter Absatz. — Statt „10.45 % C" lies „10.57".

II. Thorium, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Thoriumcarbonate.* A[1]. *Allgemeines* und *von unbestimmter Zusammensetzung.* — So lies auf S. 157, Anfang des letzten Absatzes.

Zu S. 154, Z. 3 v. u. — Aufnahme von CO_2 aus der Luft durch $Th(OH)_4$ s. a. S. 111. Nachdem $Th(OH)_4$ (in der Leere erhalten) schnell 5 bis 6 % trocknes CO_2 aufgenommen hat, verlangsamt sich die Rk. und hört bei 7.14 % CO_2, entsprechend der B. von $ThO_2,ThO.CO_3,4H_2O$ auf. Unter 30 bis 40 Atm. Druck

geht sie weiter bis zum $ThO.CO_3,2H_2O$. Bei 430° gewonnenes ThO_2 (bei Rotglut erhaltenes ist unwirksam) geht langsam, schneller unter 30 Atm. in $6ThO_2,ThO.CO_3$ über. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **153**, (1911) 67 [I[b]]).

Zu S. 154, letzte Zeile. — Der Ndd., den Na_2CO_3 in Th-Lsg. gibt, ist lufttrocken $ThO.CO_3,8H_2O$. CHAUVENET (I[b]).

Zu S. 158, Z. 1 v. o. — In sd. $(NH_4)_2CO_3$ löslicher als $U(CO_3)_2$. A. FLECK (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 287).

Zu S. 158, Ende des 1. Absatzes. — Nach den Potentialen gegen die H˙-Elektrode (H˙-Konzz.) entsteht beim Zufügen von Na_2CO_3 zu $Th(NO_3)_4$ nur basisches Salz [S. 822]. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 146).

Auf S. 158 lies nach dem 1. Absatz:

A². *Basische Thorylcarbonate.* a) $6ThO_2,ThO.CO_3$. — S. unter A¹.

b) $3ThO_2, ThO.CO_3, H_2O$. — Aus $ThO.CO_3,2H_2O$ bei etwa 240°. — Geht bei 300° in $4ThO_2,H_2O$, bei 430° in ThO_2 über. CHAUVENET (I[b]]).

c) $ThO_2,ThO.CO_3,xH_2O$. α) *Mit 1½ Mol. H_2O.* — Aus $ThO.CO_3,2H_2O$ bei etwa 120°. CHAUVENET (I[b]).

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* Oder $2Th(OH)_4,CO_2$. — Aus $Th(OH)_4$ und trocknem CO_2 in mehreren Tagen. — Gef. 81.46 (81.52) % ThO_2, 18.48 CO_2+H_2O, 7.07 CO_2 (ber. 82.01, 18.82, 6.82). CHAUVENET (I[a], 481; I[b]).

A³. *Normales Thorylcarbonat.* $ThO.CO_3,xH_2O$. α) *Mit 2 Mol. H_2O.* — 1. Aus A², c, β) in CO_2 bei 30 bis 40 Atm. — 2. Aus β) in trockner Leere. — Geht bei 120° über in A², c); bei 240° in A², b). CHAUVENET (I[b]).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Der durch Na_2CO_3 aus Th-Salzlsg. erhaltene Nd. wird an der Luft bis zum gleich bleibenden Gew. getrocknet. — Verliert in trockner Leere 6 Mol. H_2O. CHAUVENET (I[b]).

A⁴. *Thoriumbicarbonat* (?). — Nun folgt der 2. Absatz von S. 158.

B. *Thoriumformiate.* a) *Basisch.* a¹) $Th(OH)_2(H.CO_2)_2$ (?). — Aus sd. Lsgg. von $Th(NO_3)_4$ und $(NH_4)H.CO_2$. — Amorpher Nd. R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der selt. Erden, Stuttg.* **1912**, 170).

a²) $Th(OH)_3H.CO_2,2Th(OH)(H.CO_2)_3,6H_2O$. Oder *Hexaformiatopentahydroxo-trithore-formiat.* $[(H.CO_2)_6(OH)_5Th_3]H.CO_2,2H_2O$. — Man gibt 5%ig. NH_3 sehr langsam zu 50° bis 60° w. $Th(H.CO_2)_4$-Lsg., bis sich der Nd. nicht mehr löst, filtriert und läßt krist. Aus konz. Th-Lsgg. sofortige Abscheidung. — Farblose durchsichtige Kriställchen; u. Mk. dicke rhombische Tafeln. Verwittert nicht an der Luft. Gibt über H_2SO_4 in der Leere sein H_2O ab. — Gef. 62.05 (61.89, 61.63) % Th, 27.81 (27.48, 27.52) HCO_2, 3.01 H_2O (ber. 61.51, 27.87, 3.18). R. WEINLAND u. A. STARK (*Ber.* **59**, (1926) 477).

b) *Normal.* $Th(H.CO_2)_4,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 100°. — Gef. 64.78 (65.08, 64.73) % ThO_2, 11.20 (11.31) C, 1.00 (0.95) H. J. J. CHYDENIUS (*Pogg.* **119**, (1863) 54).

β) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Die Lsg. von ThO_2, aq. in wss. Ameisensäure läßt man freiwillig, BERZELIUS (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **1829**, Nr. 1; *Pogg.* **16**, (1829) 385), in der Leere, CHYDENIUS, verdunsten. P. T. CLEVE (*Bull. soc. chim.* [2] **21**, (1874) 132). — 2. Aus der Lsg. von $Th(C_2H_3O_2)_4$

in konz. Ameisensäure. CEROFIRM-GES. M. B. H. (*D. R.-P.* 269643, 8. 6. 1910). — Tafeln, CHYDENIUS; flache Prismen. CLEVE. Verwittert an der Luft; wird auch beim Trocknen wasserfrei (gef. 9.77 % Gew.-Verlust). CHYDENIUS. Gibt über H_2SO_4 und bei 100° 2 Mol. H_2O ab. CLEVE. Beim Erhitzen entstehen auf 10 g 782 ccm CO, 174 H, 15 CH_4, 1.7 % der ber. Menge Formaldehyd und nachweisbare Mengen Methylalkohol. K. A. HOFMANN u. K. SCHUMPELT (*Ber.* **49**, (1916) 307). L. in sd. W. klar, in k. W. unter Abscheidung von basischem Salz. Wl. in Alkohol. BERZELIUS. — Gef. 57.06 % ThO_2, 11.94 H_2O (ber. 56.84, 11.54). CLEVE.

c) *Komplexverbindungen.* — $Th(H.CO_2)_4$ bildet mit den Formiaten des (NH_4), Pyridins, K, Ba, Sr Doppelsalze oder vielmehr Komplexverbb. mit $[Th(H.CO_2)_6]$ oder (bei Pyridin und K) $[Th(H.CO_2)_5]$ als Anion. Sie entstehen nur bei großem Übsch. des fremden Formiats. Die wss. Lsg. reagiert (mit Ausnahme der Py.-Verb.) neutral, wird beim Erwärmen sauer, läßt aber beim Verdampfen die unveränderten Salze krist. Alkalihydroxyde und NH_3 zers. den Komplex. — Als mehrkerniges Kation tritt $[(H.CO_2)_6(OH)_5Th_3]$ mit den Anionen NO_3, ClO_3, SCN und $H.CO_2$ zusammen. Auch Verb. b) ist vielleicht ein Formiat des mehrwertigen Kations. WEINLAND u. STARK (471).

C. *Thoriumacetate.* a) *Basisch.* $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 158, Z. 1 im dritten Absatz und fahre fort: — Entsteht als Zwischenprod. beim Überleiten von Essigsäuredämpfen über ThO_2 über 250° und zerfällt sofort in Aceton, ThO_2 und H_2O. J. B. SENDERENS (*Ann. Chim. Phys.* [8] **28**, (1913) 341).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Nun folgen die Angaben im 3. Absatz auf S. 158.

Zu S. 158, Z. 3 im 3. Absatz. — Über die B. in $Th(SO_4)_2$-Lsg. durch die ständig hydrolysierende Wrkg. von $NaC_2H_3O_2$-Lsg. s. S. 823.

b) *Normal.* $Th(C_2H_3O_2)_4$. — Zu S. 158, Z. 8 v. u. im 5. Absatz (Darst. 2.). — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ mit 100 ccm durch Ausfrieren gereinigten Eisessigs auf dem Wssb., dann über freier Flamme, bis sich aus der Lsg. HCl entw., nutscht, wenn die Gasentw. und die Abscheidung der Verb. aufgehört haben, ab, wäscht mit wasserfreiem Ae und trocknet über KOH. Ausbeute 5 g der chlorfreien Verb. S. JANTSCH u. W. URBACH (*Helv. Ch. A.* **2**, (1919) 495); W. URBACH (*Über die Reaktionsfähigk. von Metallhalogeniden mit carbonyl- u. hydroxylhalt. org. Verbb., Dissert., Zürich* [Teplitz-Schönau **1920**], 47).

Zu S. 158, Z. 6 v. u. im 5. Absatz. — Nach (2) feines Kristallmehl. JANTSCH u. URBACH; URBACH.

Zu S. 158, Ende des 5. Absatzes. — Konz. Ameisensäure (42.25 %ig) löst glatt. Nach 5 Min. krist. fast sämtliches gel. Th als Formiat. In 10 %ig. Ameisensäure bleiben bei 25° 23.72 % ThO_2 gel. CEROFIRM-GES. M. B. H. — Harnstoff gibt keine Verb. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 34).

Zu S. 158, Ende des 3. Absatzes v. u. — Gef. nach (2) 49.52 % Th (ber. 49.61). JANTSCH u. URBACH; URBACH.

D. *Thoriumoxalate.* — So lies auf S. 158, Z. 1 im 2. Absatz v. u. und füge an: — D[1]. *Allgemeines.* — Normales Oxalat fällt sicher nur, wenn man Th-Lsg. allmählich zu übsch. Oxalsäure gibt. Verfährt man umgekehrt, so entsteht leicht, besonders in h. Lsgg., etwas basisches Salz. F. A. GOOCH u. M. KOBAYASHI (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **45**, (1918) 227).

D². *Einzelne Verbindungen.* a) *Normal.* $Th(C_2O_4)_2.xH_2O$. a¹) *Verschiedenes und zur Frage des H_2O-Gehalts.* — Zu S. 158, Ende des vorletzten Absatzes: — Aus $Th(OH)_4$ durch Oxalsäure ohne Sorptions-Zwischenstufe. E. WEDEKIND (*Z. angew. Chem.* **39**, (1926) 741). — Der [nach der gewöhnlichen Darst.] über 5%ig. H_2SO_4 ins Gleichgew. gekommene H_2O-Gehalt entspricht 6 Mol. Die sonst beschriebenen niedrigeren Hydrate hatten wohl einen Teil des H_2O an der Luft verloren. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, (1909) 116). Aus k. und h. Lsg. fällt nur $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$, aus letzterer leichter. K. P. CHATTERJEE u. N. R. DHAR (*J. Phys. Chem.* **28**, (1924) 1009).

a²) *Einzelne Hydrate.* α) *Mit* ³/₄ *Mol.* H_2O. — So lies auf S. 158 im letzten Absatz zunächst [wodurch „α)" auf S. 158 „β)" und „β)" auf S. 159 „γ)" wird] und fahre fort: — Aus dem 6-Hydrat bei 200°. O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **78**, (1912) 87). [S. a. unter γ).]

β) *Mit 2 Mol.* H_2O. — Zu S. 159, Z. 1 v. o. — 1ª. Aus γ) über H_2SO_4 oder bei 100°. HAUSER u. WIRTH (84, 86). [S. a. unter γ).]

Zu S. 159, Z. 7 v. o. — Tetragonal. Kristalle wahrscheinlich aus Zwillingslamellen aufgebaut; mit mehr oder weniger Felderteilung. Gut spaltbar nach dem Prisma. Doppelbrechend mit hohem Brechungsvermögen. Optisch negativ. HAUSER u. WIRTH (84).

Zu S. 159, Ende des Abschnitts α). — $Th(C_2O_4)_2,2^1/_2H_2O$ nimmt L. HERMANN (*Über die Trennung der Ytter- u. Erbinerden, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1905** (Memmingen **1906**), 41) als Formel eines Salzes an, das ihm ergab:

ThO_2	59.77	59.81	60.42
C_2O_3	32.41	31.78	31.25
H_2O	9.93	9.61	9.44
	102.11	101.20	101.11

[Es handelt sich aber wohl um α). PETERS.]

γ) *Mit 6 Mol.* H_2O. — Zu S. 159, Z. 7 im letzten Absatz (Darst. 1.). — Man fällt die sd. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ in angesäuertem W. mit übsch. h. Oxalsäurelsg. SCHOLVIEN (25).

Zu S. 159, Z. 2 v. u. — Der Nd. nach (1) ist zunächst schleimig amorph, wird aber bald mikrokristallinisch. HAUSER u. WIRTH (79). Kann in drei Korngrößen, die Unterschiede in der Löslichkeit zeigen, erhalten werden. Die geringste Korngröße zeigt das in der Kälte gefällte Prod., das sich nur sehr langsam absetzt. Dann folgt das Übergangs-Prod., das aus angesäuerter $Th(NO_3)_4$-Lsg. dursch übsch. Oxalsäure in wenigen Minuten zu Boden sinkt. Mit bloßem Auge sichtbar wird die Kristallstruktur bei der mikrokristsch. wl. tetragonalen Modifikation, die aus der zweiten nach zweimonatigem Stehen mit 10%ig. HCl unter gelegentlichem Schütteln erhalten wird [S. 26 der Dissert.] und sich aus Aufschwemmungen schon in 30 Sek. absetzt. W. SCHOLVIEN (*Über die Beziehungen zwischen der Wasserlöslichkeit von Oxalaten der alkal. u. seltenen Erden zu ihrer Löslichk. in sehr verd. Säuren, sowie über den Einfluß der Korngröße, Dissert., Berlin* **1913**, 54). Kristallisiertes bildet sich bei längerem Stehen des amorphen oder mikrokristsch. mit verd. Säuren, in höherer Temp. schneller als in gewöhnlicher; leichter durch hydrolytische Zers. der NH_4-Doppelsalze, am besten in 5 bis 7% freier HCl. Kristalle tetragonal mit negativem Charakter, schwach doppelbrechend, mit hohem Brechungsvermögen; spaltbar nach der Basis und dem Prisma. HAUSER u. WIRTH (83, 84). Das mikrokristsch. und das amorphe sind vermutlich nur durch die Korngröße unterschieden. HAUSER u. WIRTH (86).

Zu S. 160, vor Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — An trockner Luft sinkt der H_2O-Gehalt allmählich auf 5.28 Mol. (Abnahme der Tension von 22.2 auf 1.75 mm), dann plötzlich auf 1.94 (0.54 mm). G. TSCHERMAK (*Monatsh.* **33**, (1912) 1128). Über H_2SO_4 entsteht bei 25° β), aus dem tetragonalen kontinuierlich, aus dem mikrokristsch. sprunghaft, HAUSER u. WIRTH (85); und zwar:

		tetragonal		mikrokristallinisch							
W-Dampfdruck der H_2SO_4 in mm Hg		0.7	0	12.7	11.4	10.0	8.0	4.5	2.1	0.9	0.5
Verlust an H_2O	%	13.91	13.96	0.59	0.70	1.01	1.25	1.91	2.26	12.52	13.42
	Mol.	4	4	0.17	0.20	0.29	0.35	0.55	0.65	3.60	3.87

— Verliert bei 100° 4 Mol. H_2O (gef. 13.89%, ber. 13.96), bei 160° 17.10%, bei 200° 5¼ Mol. (gef. 18.00%, ber. 17.71), auch in mehreren Tagen nicht mehr. HAUSER u. WIRTH (86).

Löslichkeit. — W. löst 0.07 mg ThO_2/l, W. I. SPICIN (*J. russ. phys. Ges.* **49**, (1917) 357); bei 17° und 50° 0.0010% Th oder 0.0017% $Th(C_2O_4)_2$. A. COLANI (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1075). — Heiße Säuren lösen weniger als von $U(C_2O_4)_2$. A. FLECK (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 247). Die Löslichkeit (mg ThO_2/l) in Säuren ändert sich proportional der Konz. Das Verhältnis beträgt für HNO_3 und HCl etwa 20, für H_2SO_4 etwa 100, für mit $Ce_2(C_2O_4)_3$, $10H_2O$ gesättigte H_2SO_4 etwa 40. SPICIN.

100 g Salpetersäure, D. 1.4, lösen bei 20° eine 1.415 g ThO_2 entsprechende Menge, rote rauchende HNO_3 3.387. Die geringe Löslichkeit erklärt sich aus der geringen Dissociation des Oxalats und daraus, daß $Th(NO_3)_4$ in starker HNO_3 erheblich weniger l. ist als in W. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **76**, (1912) 180). HNO_3 oxd., mäßig konz. besonders in Ggw. von $Mn^{..}$. HAUSER u. WIRTH (81). Konz. löst bei langem Kochen klar zu $Th(NO_3)_4$, B. BRAUNER (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 981); führt bei mehrmaligem Abdampfen damit glatt in $Th(NO_3)_4$ über. SCHOLVIEN (27).

Schwefelsäure löst bedeutend weniger als die Oxalate der seltenen Erdmetalle. HAUSER u. WIRTH (80). In 1000 g Fl. sind bei 25° nach WIRTH (176) [von seiner mikrokristsch. Modifikation]:

Normalität der H_2SO_4		1	2	2.9	4.32	6.175	6.685	8.45
ThO_2	g	0.258	0.39	0.45	1.1	1.513	1.794	2.473
$Th(C_2O_4)_2$	g	0.398	0.602	0.695	1.7	2.337	2.771	3.82

1 l Säure enthält bei 25° nach SCHOLVIEN (29, 31):

Normalität der H_2SO_4		1/1			1/2	1/4
mg $Th(C_2O_4)_2$ der Übergangs- Modifikation		215.1	215.2	214.95	98.0	45.3
mg $Th(C_2O_4)_2$ der mikrokristsch. Modifikation			172.0		69.5	30.5

[Die „mikrokristsch.“ Abart ist eine andere wie die von HAUSER u. WIRTH, s. oben.]

1000 g Fl. enthalten bei 25° nach HAUSER u. WIRTH (80):

Normalität der H_2SO_4	0.25	0.5	1	2.1	3.2	4.9
gThO_2	0.07	0.14	0.26	0.418	0.71	1.32
g-Mol. $Th(C_2O_4)_2$	0.000264	0.000529	0.000983	0.00158	0.00268	0.00499

100 ccm n. H_2SO_4 zers. bei 20° 18.102 mg $Th(C_2O_4)_2$. BRAUNER (974). Selbst 9 n. H_2SO_4 wandelt noch nicht in $Th(SO_4)_2$ um. WIRTH (183).

Die Löslichkeit in W. wird schon durch sehr wenig Salzsäure erhöht. COLANI. Mit wachsender HCl-Menge steigt sie anfangs schnell und sinkt

dann schnell, weil bei etwa 20 % B. von $ThCl_4,3Th(C_2O_4)_2,20H_2O$ beginnt. HAUSER u. WIRTH (81). Löslichkeit bei 25°

nach HAUSER und WIRTH (182)			
% HCl	24.8	37.0	37.6
g ThO_2 in 1000 g Fl.	0.100	3.450	3.492

nach SCHOLVIEN (28)				
Normalität der HCl	1/1		1/2	1/4
mg $Th(C_2O_4)_2$ in 1 l HCl	44.3	44.2	17.9	9.6

Löslichkeit (g in 100 g Lsg.) als unveränderte Verb. nach COLANI:

17°	HCl	1.2	3.2	3.6	4.6	8.4	13.1	16.2	19.8
	Th	0.0020	0.0027	0.0035	0.0054	0.010	0.016	0.022	0.037
	$Th(C_2O_4)_2$	0.0035	0.0047	0.0061	0.0094	0.017	0.028	0.038	0.064
50°	HCl	4.1	8.4	12.4	16.1	18.0	19.9	21.6	
	Th	0.0058	0.016	0.033	0.059	0.077	0.097	0.133	
	$Th(C_2O_4)_2$	0.010	0.028	0.057	0.103	0.134	0.169	0.232	

[Über die Löslichkeit in stärkerer HCl s. bei $ThCl_4,3Th(C_2O_4)_2$, S. 862.]

Leitfähigkeit bei 25° (mikrokristsch.) $\varkappa = 0.3 \times 10^{-6}$. SCHOLVIEN (41).

Oxalsäure löst sehr wenig, mit zunehmender Konz. zunächst in fallendem, dann in steigendem Maße; z. B. bei 50° g in 100 g Lsg. bei 1.7 $H_2C_2O_4$ 0.0002 Th, 6.5 : 0.0007, 9.3 : 0.001, 23.0 : 0.003. COLANI. n. Oxalsäure ergibt bei 25° eine Lsg. mit 1.5 mg ThO_2 in 1000 g, 3 mg bei Sättigung mit Oxalsäure und $Th(C_2O_4)_2$. HAUSER u. WIRTH (81). — Zll. in Alkalioxalat-Lsgg. [S. a. bei den NH_4- und K-Komplexen.] Je nach Temp. und Konz. bilden sich die sehr beständigen komplexen Ionen $[Th(C_2O_4)_4]''''$, $[Th(C_2O_4)_3]''$ und $[Th_2(C_2O_4)_5]''$. Die zugehörigen freien *Thoriumoxalsäuren* zerfallen leicht, z. B. $[Th(C_2O_4)_4]H_4$ in $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2C_2O_4$. Demnach fällen starke Mineralsäuren $Th(C_2O_4)_2$ aus seiner Lsg. in $(NH_4)_2C_2O_4$ nahezu quantitativ (Unterschied von $Zr(C_2O_4)_2$). HAUSER bei MEYER u. HAUSER (166). $(NH_4)_2C_2O_4$ in sd. konz. Lsg. löst viel leichter als die Oxalate der seltenen Erdmetalle, mit Ausnahme des Sc. O. HOLMBERG (*Ark. Kem. Min.* **4**, (1911) Nr. 2; *Z. anorg. Chem.* **71**, (1911) 228). Die bei 20° gesättigte Lsg. in der von 1 g $(NH_4)_2C_2O_4$ in 38 g W. enthält 0.62 g ThO_2, sodaß die Löslichkeit die 2663-fache derjenigen der La-Verb. ist. BRAUNER (972). Die Löslichkeit ändert sich mit der Konz. des $(NH_4)_2C_2O_4$ sprungweise. SPICIN. Ist $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ Bodenkörper, so enthalten 1000 g Fl. bei 25° nach HAUSER u. WIRTH (88):

g ThO_2			0.032	0.053	0.055	0.057	0.066	
g-Mol. $Th(C_2O_4)_2$	0.000050	0.000081	0 000120	0.000200	0.000208	0.000220	0.000250	0.000260
g-Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$	0.00033	0.00044	0.00072	0.00109	0.00120	0.00130	0.00148	0.00153

1000 g Fl. enthalten bei 25° nach HAUSER u. WIRTH (89):

Normalität des $(NH_4)_2C_2O_4$	1/100	1/10	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
g ThO_2	0.040	2.203	7.660	10.63	15.90	17.60	17.75
g-Mol. $Th(C_2O_4)_2$	—	—	0.02897	0.0402	0.0601	0.0665	0.0670
g-Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$	—	—	—	—	—	0.25	0.25
Bodenkörper	$Th(C_2O_4)_2,6H_2O$		$(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5,7H_2O$.				

1000 g gesättigter $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg., die festes Salz enthält, ergeben bei 25° in 1000 g Fl. nach HAUSER u. WIRTH (91):

g ThO_2	51.57	78.17	112.9	142.8	148.1	148.9
g-Mol. $Th(C_2O_4)_2$	0.195	0.295	0.427	0.540	0.560	0.563
g-Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$	0.601	0.880	1.181	1.420	1.471	1.480
Bodenkörper:	$(NH_4)_2Th(C_2O_4)_3,3H_3O$.					

Auf 100 g W. kommen bei 25° nach C. JAMES, C. F. WHITTEMORE u. H. C. HOLDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1855):

g $(NH_4)_2C_2O_4$	0.03	0.48	0.52	0.80	0.90	1.54	1.70	5.36	6.04	7.78	8.13	10.37
g $Th(C_2O_4)_2$	0.03	0.20	0.36	0.35	0.58	1.35	1.42	5.63	1.54	4.51	9.13	8.82

g $(NH_4)_2C_2O_4$	13.27	15.46	16.84	21.47	23.04	28.18	28.21	29.47
g $Th(C_2O_4)_2$	15.96	16.89	21.18	26.37	29.87	36.54	36.51	39.10

— Die Löslichkeit in $(NH_4)_2C_2O_4$ wird durch Ggw. von Schwefelsäure mit deren Konz. immer geringer. 100 g Fl., die bei 25° 14.83 g ThO_2 in W. bei Ggw. von festem $(NH_4)_2C_2O_4$ aufweisen, enthalten 9.85 bei 0.1 n. H_2SO_4, 5.63 bei $^1/_1$ n. HAUSER u. WIRTH (93). [Dieses sowie Löslichkeit in $(NH_4)_2C_2O_4$ schon bei HAUSER u. WIRTH (*Z. angew. Chem.* **22**, (1919) 485).] — Die Löslichkeit in Salzsäure wird schon durch geringe Mengen Oxalsäure stark vermindert. Sie scheint, wenn die Zus. der festen Phase sich nicht ändert, zwischen 1 und 2% $H_2C_2O_4$ konstant zu werden. COLANI. Im einzelnen (g in 100 g Lsg.):

17°	HCl	1.2	4	8.5	13.2	13.2	13.3
	$H_2C_2O_4$ (gesamt)	0.71	0.71	0.71	0.71	1.44	2.63
	Th	0.0013	0.0020	0.0018	0.0022	0.0014	0.0013

50°	HCl	12.4	12.3	12.4	12.4	12.4	12.4	12.3	12.4	12.3
	$H_2C_2O_4$ (gesamt)	0.024	0.14	0.28	0.43	1.37	2.06	2.76	5.49	10.9
	Th	0.033	0.012	0.0054	0.0048	0.0033	0.0025	0.0026	0.0026	0.0017

Zu S. 160, Ende des 1. Absatzes. — Gef. im lufttrocknen mikrokristsch. (tetragonalen) 50.86 (51.11) % ThO_2, 27.47 (27.70) C_2O_3, 21.67 (21.00) H_2O (ber. 51.21, 27.88, 20.91). HAUSER u. WIRTH (80, 83).

E. *Thoriumtartrate.* — So lies auf S. 160, 3. Absatz v. u.

Zu S. 160, Ende des 3. Absatzes v. u. — S. a. S. 103 u. 821.

a) *Basisch.* — Auf S. 161 ist vor dem 3. Absatz v. u. einzufügen:

δ) $[Th_3(OH)_8(C_4H_4O_6)_2,aq.$ — *Annähernd.*] — Aus 100 ccm 0.01 mol. $ThCl_4$ durch 30 ccm 0.1 n. $Na_2H_4C_4O_6$. Abpressen und Trocknen an der Luft. — L. in $Na_2C_4H_4O_6$ oder teilweise neutralisierter Weinsäure. In h. Lsg. tritt teilweise Hydrolyse zu $Th_4(OH)_{14}(C_4H_4O_6)$ ein, weil die in der Lsg. vorhandene freie Säure beim Kochen etwas mehr 0.1 n. NaOH zum Neutralisieren verlangt als die k. — Gef. 45.51% ThO_2, 5.69 C; entsprechend $Th(OH)_{2.62}$-$(C_4H_4O_6)_{0.69}$. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **1926**, 288, 290). [S. a. S. 824.]

F. *Thoriumacetylacetonat.* $Th[CH(CO.CH_3)_2]_4$. — So lies auf S. 161 im letzten Absatz.

Auf S. 162, Z. 2 v. o. — Lies „1904" statt „1903". So auch auf S. 164, 167.

Zu S. 162, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Die Lsg. in CS_2 wird nicht rot (Unterschied von der Zr-Verb. [S. 747]). VON HEVESY u. LÖGSTRUP.

Zu S. 162, Ende des 1. Absatzes. — Gef. nach Darst. URBAIN 37.27% Th, 38.02 C, 4.16 H (ber. 36.98, 38.19, 4.45). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (452).

Auf S. 162 ist nach dem 1. Absatz einzufügen:

G. *Salze einiger anderer organischer Sauerstoffsäuren.* a) *Thoriumlaktat.* $Th(CH_3.CH.OH.CO_2)_4,2H_2O$. — Aus der konz. Lsg. von ThO_2,aq. in Milchsäure. — Undurchsichtige Tafeln. Bei 120° wasserfrei. — Gef. 41.80% ThO_2 (ber. 42.30). G. T. MORGAN (*Pharm. J.* **73**, (1904) 472).

b) *Thoriumsebacinat.* — Man fügt zu sd. $Th(NO_3)_4$-Lsg. (0.5572 g ThO_2 in 100 ccm) h. Sebacinsäurelsg. langsam unter ständigem Rühren, filtriert sofort, wäscht mit sd. W. und trocknet schnell. — Voluminöser körniger Nd. T. O. SMITH u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 281).

c) *Thoriumoleat.* — Durch Ae. aus der Lsg. von ThO_2,aq. in der äq. Menge Ölsäure. MORGAN.

d) *Thoriumbenzoat.* $Th(C_6H_5.CO_2)_4$. — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ und 6 g frisch dest. bei 95° getrockneter Benzoesäure mit 100 ccm Xylol bis zur Beendigung der HCl-Entw., saugt ab, wäscht mit abs. Ae. und trocknet

über P_2O_5. — Feinkristsch. Nd. — Gef. 32.70% Th (ber. 32.43). JANTSCH u. URBACH (496); URBACH (47).

e) *Thoriumsalicylat. Basisch.* — Man setzt $Th(NO_3)_4$ mit dem l. Alkalisalz um, wäscht mit h. W., bis keiner der Bestandteile dem Salz mehr anhaftet, und trocknet auf porösem Ton bei gewöhnlicher Temp. — Unl. Pulver. — Gef. etwa 48% ThO_2. MORGAN.

f) *Thoriumphthalat.* $Th(C_8H_4O_4)_2,5H_2O$. — Krist. aus der Lsg. von $Th(CO_3)_2$ in Phthalsäure. — Bei 140° in 3 Stdn. wasserfrei. Mäßig l. in W. — Gef. 41.34% ThO_2, 14.38 H_2O (ber. 40.65, 13.84). J. B. EKELEY u. CL. BANTA (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 766).

g) *Thoriumphenoxyacetat.* — Aus neutralen Th-Lsgg. durch Phenoxyessigsäure fast quantitativ. L. A. PRATT u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1332).

III. Thorium, Kohlenstoff und Stickstoff. — Auf S. 162 füge nach dem 2. Absatz ein:

B. *Ammoniumthoriumbrenzcatechin.* $(NH_4)_2Th(C_6H_4O_2)_3,7H_2O$. Oder *Ammonium-tribrenzcatechin-thorat.* $C_6H_4O_2 : Th(O.C_6H_4.O.NH_4)_2,7H_2O$. — Aus sd. wss. amkal. Lsg. von 3 Mol. Brenzcatechin beim Eintragen von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$. — Farbloser kristsch. Nd. aus zu Drusen vereinigten Nadeln. — Gef. 4.70% NH_4, 37.04 ThO_2 (ber. 4.76, 36.99). A. ROSENHEIM u. O. SORGE (*Ber.* **53**, (1920) 938).

C. *Ammoniumthoriumcarbonate.* a) *Unbestimmte* und *Allgemeines.* — So lies im 3. Absatz auf S. 162 und füge an ihn an: — In der Lsg., die sich, namentlich bei Ggw. von viel NH_3, selbst bei mehrtägigem Erwärmen höchstens trübt, ist (vgl. das Na-Salz S 178) das NH_4-Salz der *Thoriumcarbonatosäure* mit dem komplexen Ion $[Th(CO_3)_5]''''''$ anzunehmen. R. LESSNIG (*Z. anal. Chem.* **67**, (1925/26) 344, 351).

Auf S. 162 ist nach Abschnitt C. einzufügen:

D. *Ammoniumthoriumformiat.* $2(NH_4)H.CO_2,Th(H.CO_2)_4$. Oder *Ammoniumhexaformiatothoreat.* $(NH_4)_2[Th(H.CO_2)_6]$. — Man läßt die Lsg. von 6.3 g (1/10 Mol.) $(NH_4)H.CO_2$ in der bei 50° erhaltenen von 4.5 g (1/100 Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ in 30 ccm W. einige Tage an der Luft eindunsten, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute gering. — Farblose wasserhelle oktaedrische oder kubische Kriställchen. Ll. in W.; daraus mit und ohne Zusatz von $(NH_4)H.CO_2$ umkristallisierbar. — Gef. 6.30 (6.70)% NH_4, 43.26 (43.30, 43.14, 43.04) Th, 50.20 (50.36, 49.92, 49.84) $H.CO_2$ (ber. 6.69, 43.18, 50.18). R. WEINLAND u. A. STARK (*Ber.* **59**, (1926) 474).

E. *Ammoniumthoriumoxalate.* — So lies auf S. 162 im 5. Absatz v. u. und füge gleich an:

E¹. *Allgemeines.* — Die Bestt. der Löslichkeit von $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ in $(NH_4)_2C_2O_4$ [S. 84, 159, 857] und die Berechnungen aus einem Dreiecksdiagramm ergeben bei 25° das Bestehen von nur $(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5,7H_2O$ und $(NH_4)_2Th(C_2O_4)_3,3(2)H_2O$ [in der Arbeit von JAMES, WHITTEMORE u. HOLDEN steht (wohl fälschlich) $(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5,2H_2O$]. HAUSER u. WIRTH (89, 91); JAMES, WHITTEMORE u. HOLDEN (1856).

E². *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen die Angaben auf S. 162 (4. Absatz v. u. bis zu Ende) bis 164 oben mit folgenden Ergänzungen und Änderungen der Vorzeichnungen, wodurch auch „b)" auf S. 162 zu „c)" und „c)" auf S. 163 zu „d)" wird.

a) $(NH_4)_2Th(C_2O_4)_3,3H_2O$. — Nach JAMES, WHITTEMORE u. HOLDEN mit *2 Mol.* H_2O. — Man schüttelt $(NH_4)_2C_2O_4$ (in einem Beutel) mit einer an

$Th(C_2O_4)_2$ und $(NH_4)_2C_2O_4$ gesättigten Lsg. mehrere Tage, saugt das schleimige amorphe Pulver ab, zerreibt auf einem Tonteller und trocknet kurze Zeit über $CaCl_2$. — Die Lsg. (mit der Verb. als Bodenkörper) in $(NH_4)_2C_2O_4$ enthält bei 25° in 1000 g:

g ThO_2	25.128	31.820	51.577
g-Mol. $Th(C_2O_4)_2$	0.0950	0.1230	0.1950
g-Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$	0.3012	0.3700	0.6012

— Gef. 9.09% $(NH_4)_2O$, 45.16 (46.50, 45.81) ThO_2, 37.00 C_2O_3, 8.79 H_2O (ber. 8.86, 45.10, 36.83, 9.21). Hauser u. Wirth (90).

b) $(NH_4)_2Th_2(C_2O_4)_5, 7H_2O$. — Zu S. 162, Z. 6 im 4. Absatz v. u. — 2. Man verd. eine gesättigte Lsg. von $Th(C_2O_4)_2,6H_2O$ in $(NH_4)_2C_2O_4$ auf das etwa 20-fache Vol., läßt einige Tage stehen und saugt schnell ab. Hauser u. Wirth (88).

Zu S. 162, Z. 3 v. u. im 4. Absatz v. u. — Nach (2) kristsch.; lange Leisten. Schwach doppelbrechend; Lichtbrechung ziemlich hoch. Hauser u. Wirth.

Zu S. 162, Z. 2 v. u. im 4. Absatz v. u. — Die Lsg. in $(NH_4)_2C_2O_4$ bei 25° enthält in 1000 g nach Hauser u. Wirth (90):

g ThO_2	0.1	3.2	5.554	10.104	15.844
g-Mol. $Th(C_2O_4)_2$	0.00038	0.0121	0.0210	0.0382	0.0599
g-Mol. $(NH_4)_2C_2O_4$	0.0023	0.041	0.090	0.145	0.225

Zu S. 162, Ende des 4. Absatzes v. u. — Gef. nach (2) 4.87% $(NH_4)_2O$, 49.57 ThO_2, 33.74 C_2O_3, 11.81 H_2O (ber. 4.90, 49.63, 33.61, 11.98). Hauser u. Wirth (89).

Auf S. 164 lies nach dem 1. Absatz:

F. *Ammoniumthorylmalat.* $(NH_4)_2ThO(C_4H_4O_5)_2,4H_2O$. — Eindunsten der mit ThO_2,aq. gesättigten $(NH_4)HC_4H_4O_5$-Lsg. und Trocknen. — Glasige zerspringende M. Enthält ein komplexes Anion. Aber Alkalihydroxyde und NH_3 fällen Th. — Gef. 5.79% NH_3, 36.62 Th, 15.81 C, 3.84 H (ber. 5.49, 37.42, 15.48, 3.87). Rosenheim, Samter u. Davidsohn (446).

G. *Ammoniumthoriumtartrate.* G[1]. *Allgemeines.* — So lies auf S. 164 im 2. Absatz und füge an: — Diese Verbb., wie die mit K und Na, sind kaum als Salze einer komplexen Thoriumweinsäure zu betrachten. Britton (290). [S. a. S. 824.]

G[2]. *Einzelne Verbindungen.* — Es folgt der 3. Absatz auf S. 164.

b) $(NH_4)_2(ThO)(H_4C_4O_6)_2,3H_2O$[?] — Zu S. 164, Z. 8 v. o. — Die Berechnungen sind, wie auch bei den K- und Na-Verbb., falsch. Sie führen zu 5 bis 7 Mol. Alkali und 1 Mol. $H_4C_4O_6$. Britton (289).

H. *Thoriumacetylacetonat-Ammoniak.* — Es folgt Abschnitt E. von S. 164.

J. *Thoriumnitratkomplexe mit organischen Salzen.* — So lies auf S. 164 im 3. Absatz v. u. und fahre gleich fort: — a) *Mit Thoriumformiat. Basisch.* $Th(OH)_3NO_3,2Th(OH)(H.CO_2)_3, 10H_2O$. Oder *Hexaformiatopentahydroxo-trithore-nitrat.* $[(H.CO_2)_6(OH)_5Th_3]NO_3,10H_2O$. — Man läßt die Lsg. von 4.2 g ($^1/_{20}$ Mol.) $NaNO_3$ in der von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ in 35 ccm W. an der Luft verdunsten, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute gut. — Vielflächige Kristalle, zuweilen mit 4-seitigen Pyramiden. Verwittert an der Luft. Wird über H_2SO_4 wasserfrei. Ll. in W.; daraus umkristallisierbar. — Gef. 53.94 (53.43)% Th, 4.25 NO_3, 20.63 (20.48) $H.CO_2$, 13.33 H_2O, (ber. 53.85, 4.79, 20.88, 13.93). Weinland u. Stark (476).

b) *Mit Thoriumoxalat.* — Nun folgt der 3. Absatz v. u. auf S. 164.

IV. Thorium, Kohlenstoff und Schwefel. — Auf S. 164 laß im vorletzten Absatz „bzw. Chlor" fort und lies weiter: — A. *Thoriumalkylsulfonate.* a) *Thoriummethylsulfonat.* — Entsprechend b).

b) *Thoriumäthylsulfonat.* — [Formel nicht angegeben.] — Aus $Ba(C_2H_5.SO_4)_2$ und $Th(SO_4)_2$. Verdunsten der Lsg. im Exsikkator bis zum Sirup. — Kleine Nadeln. J. E. ALÉN (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **37**, (1880) Nr. **8**, 43).

c) *Thoriumbenzolsulfonat.* $Th(C_6H_5.SO_3)_4$. — Die Lsg. von ThO_2,aq. in der Säure wird fast bis zur Trockne gedampft und auf 120° erhitzt. — Farblose Kriställchen. MORGAN.

d) *Thoriumnaphthalinsulfonate.* $Th(C_{10}H_7.SO_3)_4$. — Wie c). — Sll. Das Salz der β-Säure ist etwas schwerer l. als das der α-Säure. MORGAN.

e) *Thoriumphenol-p-sulfonat.* $Th(C_6H_4.OH.SO_3)_4,9H_2O$. — Man konz. die Lsg. von ThO_2,aq. in der Säure bis zum beginnenden Krist. und trocknet an der Luft. — Blaßrote durchsichtige Prismen. Ziemlich luftbeständig. Stärker radioaktiv als $Th(C_2O_4)_2$. — Gef. 24.33% ThO_2, 11.08 S, 14.74 H_2O (ber. 24.32, 11.78, 14.91). MORGAN.

f) *Thorium-β-Naphthol-6-sulfonat.* $Th(C_{10}H_6.OH.SO_3)_4,9H_2O$. — Farblos; kristsch. — Gef. 20.41% ThO_2, 9.89 S (ber. 20.32, 9.95). MORGAN. — [Andere ähnliche Verbb. bei MORGAN.]

B. *Thoriumrhodanid.* a) *Allein.* — Es folgt der vorletzte Absatz von S. 164 und dann:

b) *Mit Thoriumformiat. Basisch.* $2Th(OH)(H.CO_2)_3.Th(OH)_3SCN,7H_2O$. Oder *Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-rhodanid.* $[(H.CO_2)_6(OH)_5Th_3]SCN,7H_2O$. — Man gibt 3.6 g (4/100 Mol.) KSCN zu einer Lsg. von 4.5 g (1/100 Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ in 35 ccm mäßig w. W., läßt an der Luft oder besser eine Woche über H_2SO_4 verdunsten, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute befriedigend. — Kristsch. Krusten; u. Mk. Büschel aus rechtwinkeligen Täfelchen oder Stäbchen. Verwittert an der Luft. Wird über H_2SO_4 wasserfrei. Krist. aus w. W. unzers. — Gef. 56.34 (56.76)% Th, 21.52 (21.63) $H.CO_2$, 4.7 (4.8) SCN, 9.9 H_2O (ber. 56.38, 21.86, 4.7, 10.2). WEINLAND u. STARK (477).

C. *Thorium-m-nitrobenzolsulfonat.* $Th(C_6H_4.NO_2.SO_3)_4,xH_2O$. α) *Wasserfrei.* — Man erhitzt $Th(NO_3)_4$-Lsg. mit einem großen Übsch. von m-Nitrobenzoësäure auf dem Wssb., wäscht durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit viel W. und trocknet bei 115°. [Aus β) s. dieses.] — Schneeweiß; sehr leicht. Radioaktiv. Erwärmen entw. Gas, das verbrennt; zurück bleibt ThO_2. — Unl. in W. Ll. in HNO_3, H_2SO_4, HCl, Essigsäure. Die Lsgg. werden durch KOH gefällt. Na_2CO_3 scheidet Flocken ab, l. im Übsch. Oxalsäure löst unter B. von $Th(C_2O_4)_2$. Weinsäure und Tartrate geben eine Lsg., die durch KOH, NH_3 und Oxalsäure nicht gefällt wird. — Aceton löst; A. und Ae. nicht. — Gef. 25.95 (25.97, 26.00, 26.05)% Th, 37.43 (37.48, 37.32, 37.12) C, 1.85 (1.85, 1.91, 1.97) H, 6.42 (6.48) N (ber. 25.93, 37.46, 1.79, 6.26). A. C. NEISH (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 788).

β) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Man läßt die w. gesättigte Lsg. von $Th(OH)_4$ in der Säure abkühlen und preßt die Mutterlauge ab. — Tafelförmige

Schuppen. — Bei 200° wasserfrei. Ll.; mehr als die Verbb. der seltenen Erdmetalle; in 100 T. W. bei 15° 61.0 T. wasserfreies Salz. Der Unterschied der Löslichkeit in der Kälte und in der Wärme ist bedeutend. — Gef. 22.51 (22.53)% ThO_2, 10.75 H_2O (ber. 22.63, 10.81). O. HOLMBERG (*Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.* **28**, (1902/3) II, Nr. **5**, 19, 24; *Akad. Afhandl. Uppsala* **1906**, 45, 53, 74; *Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 93).

V. Thorium, Kohlenstoff und Chlor. V^a. *Verbindungen des Thoriumchlorids.* — So lies auf S. 164 im letzten Absatz, wodurch „V." auf S. 165 zu „VI." wird, und fahre fort:

A. *Thoriumchloridoxalat.* $ThCl_4,3Th(C_2O_4)_2,20H_2O$. — Zu S. 164, Z. 3 im letzten Absatz. — Die HCl-Konz. muß mindestens 20% betragen, O. HAUSER u. F. WIRTH (*Z. anorg. Chem.* **78**, (1912) 82); bei 13° etwa 23.3, bei 50° etwa 22.1%. Übsch. Oxalsäure hemmt die Rk. A. COLANI (*Compt. rend.* **156**, (1913) 1075, 1907).

Zu S. 164, Z. 4 v. u. — Bei langsamem Erhitzen wird Cl bis auf Spuren abgegeben, während Th nicht verloren geht; bei schnellem Verlust von 0.5 bis 1% Th. COLANI (1908).

An das Ende von S. 164 ist anzufügen:

Löslichkeit in HCl: In 100 g Fl. sind nach COLANI (1908):

bei gewöhnlicher Temp.:

t°	12	15	12	15	12	15
HCl (gesamt)	23.0	26.3	29.9	32.5	33.1	35.0
Th	0.072	0.10	0.16	0.28	0.31	0.60
Salz	0.12	0.17	0.27	0.48	0.53	1.03

bei 50°:

HCl (gesamt)	21.2	23.0	26.8	29.8	32.3	34.6
Th	0.17	0.20	0.27	0.44	0.88	1.51
Salz	0.29	0.34	0.46	0.75	1.51	2.59

Steigende $H_2C_2O_4$-Konz. verringert nach COLANI die Löslichkeit sehr:

Bei 13°:

HCl (gesamt)	34.8	34.9	35.0	34.9	35.0
$H_2C_2O_4$ (gesamt)	0.31	0.56	0.79	1.52	1.81
Th	0.30	0.18	0.11	0.05	0.04

Bei 50°:

HCl (gesamt)	32.6	32.8	32.6	32.9	32.5	32.0
$H_2C_2O_4$ (gesamt)	0.43	0.82	1.34	2.30	4.46	6.64
Th	0.63	0.37	0.26	0.14	0.086	0.070

Analyse: Gef. 47.37% Th, 7.24 Cl (ber. 47.11, 7.00). HAUSER u. WIRTH (82).

B. *Thoriumchlorobenzoat.* $ThCl(C_6H_5.CO_2)_3$. — Man erhitzt 6 g frisch sublimierte Benzoesäure und 3 g $ThCl_4$ in hochsd. Ligroin 6 Tage im Ölbad, saugt ab, wäscht mit abs. Ae. und trocknet über P_2O_5. Ausbeute 4.6 g. — Weiße feine Nadeln. Sehr hygroskopisch. Unl. in Benzol und Chloroform. — Gef. 36.81% Th, 5.43 Cl (ber. 36.83, 5.61). G. JANTSCH u. W. URBACH (*Helv. Chem. A.* **2**, (1919) 496); W. URBACH (*Über die Reaktionsfähigkeit von Metallhalogeniden usw., Dissert., Zürich* [Teplitz-Schönau **1920**], 48).

C. *Aldehyd-Substitutionsverbindungen.* a) *Thoriumdibenzoyldichlorid.* $Th(C_6H_5CO)_2Cl_2$ [?]. — Nur mit $ThOCl_2$ verunreinigt erhalten. — Man kocht die Aufschwemmung von $ThCl_4$ in übsch. Benzaldehyd, wobei sich unter Entw. von HCl ein weißer Kristallbrei bildet, und preßt auf Ton ab. — Luft-

beständig. Kann aus keinem Mittel umkrist. werden. — Gef. 50.69 (49.95) % Th, 13.31 (13.71, 13..35) Cl (ber. 45.26, 13.83) A. ROSENHEIM, V. SAMTER u. J. DAVIDSOHN (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 450),

b) *Salicylaldehyd-Verbindungen.* b[1]) $ThCl_3(O.C_6H_4.CHO)_2$ (?). — Konnte nicht erhalten werden. JANTSCH u. URBACH. — Darst. entsprechend D, b[2]). — Weiße Kriställchen. — Gef. 49.47 % Th, 24.09 Cl (ber. 50.31, 23.18). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (451).

b[2]) $ThCl_2(O.C_6H_4,CHO)_2$. — Entsteht bei höherer Temp. aus der zunächst gebildeten Anlagerungsverb. [S. 865]. JANTSCH u. URBACH (496). Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ mit 4 g Salicylaldehyd in 100 ccm wasserfreiem Chloroform, bis kein HCl mehr entweicht, filtriert im trockenen Luftstrom, tropft die tiefgelbe Lsg. langsam in 100 ccm frisch dest. tief sd. Ligroin, saugt nach einiger Zeit ab, wäscht mit Ae. und preßt zwischen getrockneten Tonplatten ab. — Kanariengelber fein kristsch. Nd. Sehr hygroskopisch. — (Gef. 42.78 % Th, 13.12 Cl (ber. 42.61, 13.00); Th : Cl = 1 : 2.65. JANTSCH u. URBACH (497); URBACH (49).

D. *Säureester-Substitutionsverbindungen.* a) *Des Milchsäureäthylesters*[?]. — Entsprechend b[2]) bildet sich ein Kristallpulver, wahrscheinlich ein b[2]) ähnliches Salz. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (451).

b) *Des Salicylsäuremethylesters.* b[1]) *Allgemeines.* — Aus den Bestandteilen entsteht in org. Mitteln zunächst eine Anlagerungsverb. [S. 865]. — Sehr stark hygroskopisch. An der Luft bilden sich unter Abspaltung von HCl leicht basische Salze. JANTSCH u. URBACH (498); URBACH (51).

b[2]) $ThCl_3(O.C_6H_4.CO_2.CH_3)$. — 1. Man kocht die Aufschwemmung von $ThCl_4$ in Ae. mit der auf 1 Mol. ber. Menge Ester am Rückflußkühler, solange sich noch HCl entw., filtriert und läßt krist. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (451). — 2. Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ mit 3 g (2 Mol.) Salicylsäuremethylester in 100 ccm Chloroform auf dem Wssb., bis kein HCl mehr entw. wird, saugt ab, wäscht mit Ae. und trocknet über P_2O_5 zwischen Tonplatten. Ausbeute 2.4 g. JANTSCH u. URBACH (499); URBACH (53). — Große ziemlich beständige Tafeln. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN. Weiß; fein kristsch. JANTSCH u. URBACH. — Gef. nach (1) 47.94 (47.92) % Th, 21.46 (21.39) Cl (ber. 47.40,; 21.55), ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN; nach (2) 47.95 % Th, 21.57 Cl (ber. 47.46, 21.72). JANTSCH u. URBACH; URBACH.

b[3]) $ThCl_2(O.C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ und 5 g (4 Mol.) des Esters in 50 ccm über Na getrocknetem Benzol auf dem Wssb. wie nach b[2]). — Weiße feine Nadeln. $FeCl_3$ (wasserfrei) färbt die Aufschwemmung in abs. A. erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen violett. — Gef. 38.34 % Th, 11.70 Cl (ber. 38.39, 11.72). JANTSCH u. URBACH (499); URBACH (53).

b[4]) $ThCl(O.C_6H_4.CO_2.CH_3)_3$. — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ und 7.3 g (6 Mol.) des Esters in 100 ccm Xylol bis zur beendeten HCl-Entw., gießt die schwach gelbe Lsg. in tief sd. Ligroin, wäscht mit Ae. im trockenen Luftstrom und trocknet wie bei b[2]). — Weißes feinkristsch. Pulver. Sehr hygroskopisch. — Gef. 32.50 % Th, 4.73 Cl (ber. 32.23, 4.91). JANTSCH u. URBACH (500); URBACH (54).

V[b]. *Verbindungen des Thoriumchlorats und -perchlorats.* A. *Thoriumchloratformiat. Basisch.* $Th(OH)_3ClO_3,2Th(OH)(H.CO_2)_3.16H_2O$. Oder *Hexaformiato-pentahydroxo-trithore-chlorat.* $[(H.CO_2)_6.(OH)_5.Th_3]ClO_3,16H_2O$. — Man läßt die Lsg. von 8.8 g ($^8/_{100}$ Mol.) $NaClO_3$ in der von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.

$Th(H.CO_2)_4$ in 35 ccm W. einen halben Tag verdunsten, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute gut. — Farblose Kristalle, teils gleich-, teils ungleichseitige 6-seitige kurze Säulen, teils Platten. Verwittert an der Luft. Über H_2SO_4 wasserfrei. Aus W. umzukrist. — Gef. 49.34 (49.11) % Th, 5.74 (5.64) ClO_3, 18.50 (18.63) $H.CO_2$, 19.90 H_2O (ber. 48.93, 5.86, 18.97, 20.2). WEINLAND u. STARK (477).

B. *Thoriumperchloratformiat. Basisch.* $Th(OH_3)ClO_4,2Th(OH)(H.CO_2)_3,12H_2O$. Oder *Hexaformiatopentahydroxo-trithore-perchlorat.* $[(H.CO_2)_6(OH)_5Th_3]ClO_4,12H_2O$. — Man läßt die Lsg. von 10.1 g festem $NaClO_4$ in der von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(HCO_2)_4$ in 35 ccm W. an der Luft verdunsten, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute klein. — Körnig kristsch. U. Mk. einzelne 6-seitige, gerade abgeschnittene Pyramiden. Verwittert bei längerem Liegen an der Luft. Über H_2SO_4 in der Leere wasserfrei. Verpufft nicht beim Erhitzen. Krist. aus W. mit sehr schlechter Ausbeute um. — Gef. 51.41 (51.10, 51.27, 51.25) % Th, 7.00 (7.09) ClO_4, 19.34 (19.61) $H.CO_2$, 12.85 H_2O (ber. 50.94, 7.28, 19.75, 13.18). WEINLAND u. STARK (476).

VI. Verbindungen von Thoriumsalzen mit organischen Stoffen. *Anlagerungsverbindungen.* — Substitutionsverbb. s. unter IV. und V. — A. Von *Thoriumnitrat.* — **So lies auf S. 165, Z. 1 v. o. — An den 4. Absatz füge an:**

e) *Mit Antipyrin.* e[1]) $2Th(NO_3)_4,5C_{11}H_{12}N_2O$. α) *Wasserfrei.* — Man löst 5 g $Th(NO_3)_4$ in der Lsg. von 7.2 g Antipyrin in 20 ccm $2n.HNO_3$ unter gelindem Erwärmen und gutem Umrühren, filtriert, erhitzt bis zum beginnenden Sd., läßt erkalten, saugt ab und wäscht einmal schnell mit Wasser, dann mit 96 %ig. A. — Farblose Kristalle. Schmp. 168° bis 169°. Ll. in W. Kaum l. in A. Scheint sehr leicht übersättigte wss. Lsgg. zu geben. — Gef. 24.135 (23.64, 23.195, 24.18) % Th, 25.6 NO_3 (ber. 24.45, 26.09). A. KOLB (*Z. anorg. Chem.* **83**, (1913) 1.45) (mit KOEPPEN, MÜLLER u. SENGEROB). [Ähnliche Ergebnisse schon früher von A. KOLB (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 125 [I]).]

β) *Mit 4 Mol. H_2O* [?]. — Man dampft eine Lsg. von 4 g $Th(NO_3)_4$ und 6 g Antipyrin in der gerade nötigen Menge W. ein, bis die Trübung verschwunden ist, versetzt den dickfl. Rückstand nach dem Erkalten mit A. und Ae., verreibt den Nd. damit, saugt ab und trocknet. — Gef. 22.51 (22.23) % Th, 3.60 H_2O (ber. 23.55, 3.65). KOLB (I, 126).

e[2]) $Th(NO_3)_4,4C_{11}H_{12}N_2O$. — Man trägt 2 g festes $Th(NO_3)_4$ in 6 g geschm. Antipyrin ein und reinigt die erkaltete Schmelze mit A. und Ae. — Gef. 18.25 % Th (ber. 18.85). KOLB (I, 126). — [Im Original auch andere Darst., die aus Lsg. annähernd e[2]) liefert.]

C. *Von Thoriumchlorid.* a) *Mit Alkohol.* $ThCl_4,4C_2H_5.OH$. — Den 5. Absatz auf S. 166 ergänze durch folgendes: — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ mit 100 ccm A. (über Ca dest.), läßt über P_2O_5 und $CaCl_2$ krist. und trocknet zwischen Tonplatten im Exsikkator. — Weiße feine prismatische Tafeln. An der Luft zerfließlich. Gibt bei längerem Stehen über $CaCl_2$ langsam den A. ab. — Gef. 41.73 % Th, 25.32 Cl (ber. 41.61, 25.40). JANTSCH u. URBACH (493); URBACH (43).

b) *Mit Ketonen.* b[1]) *Mit Aceton.* $ThCl_4,2(CH_3)_2CO$. — So lies auf S. 166 im 6. Absatz und ergänze Z. 2 durch: — Beim Kochen von $ThCl_4$ mit Aceton bildet dieses ein Kondensationsprod., das das Krist. erschwert. Besser: Man schüttelt 3 g $ThCl_4$ mit 50 g frisch dest. Aceton und läßt die Lsg. über P_2O_5 krist. — Weiße prismatische Nädelchen. JANTSCH u. URBACH (494); URBACH (44).

Zu S. 166, Z. 3 im 6. Absatz. — Gef. 47.38 % Th, 28.78 Cl (ber. 47.40, 28.93). JANTSCH u. URBACH; URBACH.

Auf S. 166 füge nach dem 6. Absatz ein:

b[2]) Mit *Acetophenon.* $ThCl_4,4CH_3.CO.C_6H_5$. — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ mit 7 g Acetophenon und 100 ccm wasserfreiem Chloroform auf dem Wssb., läßt die Lsg. über P_2O_5 und $CaCl_2$ krist. und wäscht mit abs. Ae. — Weiße speerähnliche Nadeln. Sehr hygroskopisch. Gibt über P_2O_5 in der Leere langsam sämtliches Acetophenon ab. — Gef. 27.60% Th, 16.66 Cl (ber. 27.20, 16.60). JANTSCH u. URBACH (494); URBACH (45).

b[3]) Mit *Benzophenon.* $ThCl_4,4C_6H_5.CO.C_6H_5$. — Entsprechend b[2]). 5 g Verb. aus 3 g $ThCl_4$. — Feine Nadeln. Sehr hygroskopisch. — Gef. 21.14% Th, 12.80 Cl (ber. 21.08, 12.88). JANTSCH u. URBACH (495); URBACH (46).

c) *Mit Aldehyden und Estern.* c[1]) *Mit Acetaldehyd.* — So lies auf S. 166 im 6. Absatz v. u., laß diesen folgen und füge an:

c[2]) *Mit Benzaldehyd.* — Nicht analysenrein erhalten. — Beim Zufügen von $ThCl_4$ zu 2 Mol. Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temp. erstarrt die M. unter lebhaftem Erwärmen zu einem Brei gut ausgebildeter Blättchen, der meist etwas Benzaldehyd einschließt. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (450).

c[3]) *Mit Zimmtaldehyd.* $ThCl_4.2C_6H_5(CH)_2.CHO$. — Man kocht wasserfreies $ThCl_4$ in der Aufschwemmung in Ae., zu der allmählich 2 Mol. Zimmtaldehyd gegeben sind, längere Zeit am Rückflußkühler, filtriert von dem wenigen Ungel. ab und läßt erkalten. — Gelbe lange Nadeln. Ziemlich luftbeständig. Ll. in W. unter Abspaltung des Aldehyds. — Gef. 36.05% Th, 21.54 Cl, 34.34 C, 2.89 H (ber. 36.34, 22.24, 33.84, 2.52). A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Ber.* **37**, (1904) 3667); ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (449).

c[4]) *Mit Salicylaldehyd.* $ThCl_4,2C_6H_4.OH.CHO$. — Man erhitzt 3 g $ThCl_4$ und 4 g (4 Mol.) Salicylaldehyd im 100 ccm abs. Ae. auf dem Wssb., bis die Lsg. hellgelb geworden ist und sehr geringe HCl-Entw. sich zeigt, saugt nach einiger Zeit im trocknen Luftstrom ab und wäscht mit abs. Ae. — Hellgelb, fein kristsch. Unbeständig. — Gef. 37.05% Th, 22.01 Cl (ber. 37.59, 22.94); Th : Cl = 1 : 3.89. JANTSCH u. URBACH (497); URBACH (49).

c[5]) *Mit Salicylsäuremethylester.* $ThCl_4.C_6H_4.OH.CO_2.CH_3$. — Vollkommen rein nicht erhalten. Die B. ist anzunehmen. — Man schwemmt 3 g $ThCl_4$ und 4.5 g frisch dest. Salicylsäuremethylester in etwa 100 ccm abs. Ae. auf, schüttelt einige Zeit oder erwärmt, bis HCl-Entw. eben beginnt, saugt ab, wäscht im trockenen Luftstrom mit Ae., preßt zwischen trocknen Tonplatten und trocknet in der Leere über P_2O_5. — Weiß, fein kristsch. — Gef. 45.02 (44.56, 42.33, 41.39, 43.55)% Th, 27.59 (26.46, 24.31, 21.60, 25.69) Cl (ber. 44.12, 26.93; für $ThCl_3.O.C_6H_4.CO_2.CH_3$: 47.46, 21.72); Th : Cl = 1 : 4.02 (3.90, 3.76, 3.42, 3.87). JANTSCH u. URBACH (498); URBACH (52).

e) *Mit Anilin.* $ThCl_4,4C_6H_5.NH_2$. — Zu S. 166, Ende des vorletzten Absatzes. — Ll. in Chloroform (entgegen $C_6H_5.NH_2.HCl$). MATTHEWS (831).

h) *Mit Pyridin.* β) $2C_5H_5N.HCl,ThCl_4$. — In diesem Abschnitt auf S. 167 ergänze: — Luftbeständig. L. in W. und A. — Gef. 4.63 (4.62)% N, 19.80 C, 1.97 H, 38.32 (38.38) Th, 35.53 (35.55) Cl (ber. 4.62, 19.83, 1.98, 38.35, 35.53). SCHILLING (*Dissert., Heidelberg* **1901**, 86).

i) *Mit Chinolin.* i[1]) $ThCl_4,C_9H_7N$. — So lies auf S. 167 im 5. Absatz und füge an ihn an:

i[2]) $2C_9H_7N.HCl,ThCl_4$. — Aus alkoh. Lsg. — Weiße feine Kristalle. Sehr hygroskopisch. Gef. 3.53% N, 29.88 (26.60) Th, 27.01 (24.28) Cl; Th : N : Cl = 1.95 : 1 (1) : 5.9 (6.1). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (427).

D. *Von Thoriumbromid.* c) *Mit Pyridin.* β) $2C_5H_5N.HBr,ThBr_4$. — Zu S. 167, 3. Absatz v. u. — Gef. 3.30% N, 13.70 C, 1.37 H, 27.00 (27.01) Th, 55.10 (55.09) Br (ber. 3.21, 13.76, 1.37, 26.64, 55.02). SCHILLING (95).

Auf S. 167 lies nach dem 3. Absatz v. u.:

E. *Von Thoriumcarbonat. Guanidinthoriumcarbonat.* $3C(NH)(NH_2)_2.H_2CO_3,Th(CO_3)_2,4H_2O$. — Man digeriert $Th(OH)_4$ mit k. Guanidincarbonatlsg. und läßt krist. — Kubische Kristalle. — Gef. 35.9% CN_3H_5, 23.94 Th, 30.36 CO_2, 9.0 H_2O (ber. 35.55, 24.27, 30.40, 9.78). G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 43).

F. *Von Thoriumformiat. Mit Pyridin.* $C_5H_5N.H.CO_2,Th(H.CO_2)_4$. Oder *Pyridin-hexaformiato-thoreat.* $[Th(H.CO_2)_5].H.C_5H_5N$. — Man fügt zu einer Lsg. von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ eine Mischung von 19 g Pyridin mit 9.5 g 90%ig. Ameisensäure (0.17 Mol.), läßt einige Tage an der Luft verdunsten, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute schlecht. — Kristsch. Pulver; mitunter Tafeln. Aus W. umkristallisierbar. — Gef. 14.62 (14.45) C_6H_5N. 43.32 (43.07) Th, 41.85 (42.92) $H.CO_2$ (ber. 14.73, 43.19, 41.97). WEINLAND u. STARK (475).

G. *Von Thoriumacetat. Guanidinthoriumacetat.* $C(NH)(NH_2)_2.C_2H_4O_2,Th(C_2H_3O_2)_4$. — Aus der eingeengten Lsg. der Bestandteile. — Prismen. Wl. in W. — Gef. 16.1% CN_3H_5, 32.74 Th, 50.61 CH_3CO_2H (ber. 16.71, 32.87, 50.42). CANNERI (38).

H. *Von Thoriumacetylacetonat.* — Nun folgt S. 167, 2. Absatz v. u.

J. *Thoriumbrenzcatechin* mit *Pyridin.* $Th(C_6H_4O_2H)_4,2C_5H_5N$. Oder *Pyridin-tetra-brenzcatechinato-thorium.* $(C_5H_5N)_2.H_4[Th(OC_6H_4O)_4]$. — Vielleicht liegt auch $[Py_2Th(\text{-}O.C_6H_4.OH)_4]$ oder $[Py_2Th(\text{-}O.C_6H_4O)_4]H_4$ oder eine Pseudoammoniumverb. vor. WEINLAND u. SPERL (72). — Man fügt zu der Lsg. von 5.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(NO_3)_4,4H_2O$ und 8.8 bis 13 g ($^8/_{100}$ bis $^{12}/_{100}$ Mol.) Brenzcatechin in etwa 25 ccm W. so lange Pyridin (nicht zuviel!), bis sich der zuerst entstehende gelbe pulverige Nd. ölartig abgeschieden hat und die Fl. klar geworden ist, rührt um, bis das Öl fest geworden ist, gießt die Mutterlauge ab, zerreibt so lange mit wenig k. W., bis ein pulveriger Körper entstanden ist, saugt schnell ab, wäscht mit wenig k. W., streicht auf Ton und trocknet kurze Zeit über Natronkalk. — Gelbe mikroskristsch. Körner. Riecht andauernd nach Pyridin. Wl. in W. und den meisten org. Mitteln; ll. in Pyridin tief gelb. — Gef. 28.43 ± 0.30% Th (6 Bestt.), 49.17 ± 1.45 C (3 Bestt.), 19.30 ± 0.27 Py. (6 Bestt.) (ber. 28.11, 49.37, 19.13). R. WEINLAND u. H. SPERL (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 80).

Thorium und Kalium.

II. Thorium, Kalium und Schwefel. B. *Kaliumthoriumsulfate.* — In diesen Abschnitt auf S. 169 u. 170 füge ein:

B[1]. *Allgemeines.* — Auch M. BARRE (*Ann. Chim. Phys.* [8] **24**, (1911) 225 [II]). Die 3 Verbb. sind nur durch Analyse der Bodenkörper festzulegen. BARRE (II, 227). — In Lsg. bei 75° zers., abnehmend mit wachsendem K-Gehalt. BARRE (II, 229).

B[2]. *Einzelne Verbindungen.* a) $K_2Th(SO_4)_3,4H_2O$. — Aus Lsgg. mit höchstens 1.35 g K_2SO_4 in 100 g W. bei 16°. BARRE (II, 227). — Trikline Kriställchen. Die schlecht ausgebildeten Flächen reflektieren das Licht sehr stark. WY-

ROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **24**, (1901) 115). Bei 200° bis 250° wasserfrei. L. in h. W. mit einigen Tropfen HCl. BARRE.

b) $K_4Th(SO_4)_4,xH_2O$. — Ist zu formulieren $K_4[Th(SO_4)_4],xH_2O$. P. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* **105**, (1919) 29).

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Aus Lsgg. mit 1.35 bis 3.55 g K_2SO_4 in 100 g W. bei 16°. BARRE (II, 228).

c) $K_{14}Th_2(SO_4)_{11}$. — Auch gef. 25.80% ThO_2, 42.52 SO_3. BARRE (II, 228).

III. Thorium, Kalium und Halogene. — Auf S. 170 und 171 ist entsprechend einzufügen:

A. *Kaliumthoriumfluoride.* d) $K_2ThFl_6,4H_2O$[?]. — Die Lsg. in W. von 25° enthält 0.4 mg ThO_2/l. W. I. SPICIN (*J. russ. phys. Ges.* **49**, (1917) 357).

B. *Kaliumthoriumchloride.* c) $KThCl_5,9H_2O$. — Geht bei 200° [in Cl] in $KTh(OH)Cl_4$, bei beginnender Rotglut in $KThOCl_3$ über. Lösungswärme 3.05 WE. — Gef. 6.37% K, 37.83 Th, 28.89 Cl (ber. 6.38, 38.00, 29.05). CHAUVENET (I[a], 426, 452).

d) K_2ThCl_6. — Auch CHAUVENET (I[a], 448).

D. *Kaliumthoriumoxychloride.* a) $KTh(OH)Cl_4$. — Gef. 8.86% K, 54.49 Th, 33.42 Cl (ber. 9.05, 54.00, 32.98). CHAUVENET (I[a], 456, Fußnote).

b) $KThOCl_3$. — Aus B, c) bei beginnender Rotglut. CHAUVENET.

V. Thorium, Kalium und Kohlenstoff. — Auf S. 172 lies nach dem 4. Absatz v. u.:

B. *Kaliumthoriumformiat (Kalium-pentaformiato-thoreat).* $K[Th(H.CO_2)_5]$. — Man läßt das Gemisch der Lsgg. von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ in 30 ccm W. von 50° und von 8.4 g ($^1/_{10}$ Mol.) $KH.CO_2$ in 10 ccm W. einige Stunden an der Luft verdunsten, wäscht mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. Ausbeute schlecht. — Weißes kristsch. Pulver. U. Mk. kugelig-strahlige Aggregate. Krist. aus W. und wss. $KH.CO_2$-Lsg. unzers. um. — Gef. 8.2 (8.0)% K, 46.82 (46.89) Th, 45.59 (45.31) HCO_2 (ber. 7.83, 46.78, 45.35). R. WEINLAND u. A. STARK (*Ber.* **59**, (1926) 475).

C. *Kaliumthoriumacetat.* — Nun folgt der 3. Absatz v. u. auf S. 172.

D. *Kaliumthoriumoxalat.* $K_4Th(C_2O_4)_4,4H_2O$. — Zu S. 172, Z. 1 im vorletzten Absatz. — Ist zu formulieren $K_4[Th(C_2O_4)_4],4H_2O$. PFEIFFER.

Zu S. 172, Z. 4 im vorletzten Absatz (Darst. 2.). — Die ersten Anschüsse sind durch $K_2C_2O_4$ verunreinigt. ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (438).

Zu S. 172, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. 18.45 (18.50)% K, 28.46 (29.05) Th, 41.98 (42.24) C_2O_4 (ber. 19.20, 28.61, 43.33). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (438).

E. *Kaliumthorylmalat.* $K_2ThO(C_4H_4O_5)_2,4H_2O$. — Wie das (NH_4)-Salz [S. 860]. — Gef. 11.34% K, 35.04 Th, 14.16 C, 2.17 H (ber. 11.75, 35.05, 14.50, 2.42). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (446).

F. *Kaliumthoriumtartrate.* — Es folgt Abschnitt D. von S. 172 unten und 173 oben.

Thorium und Rubidium.

D. *Rubidiumthoriumchloride.* — Zu S. 174, 1. bis 3. Absatz:

a) Rb_2ThCl_6. α) *Wasserfrei.* — Auch CHAUVENET (I[a], 448, 453).

β) *Mit 9 Mol. H_2O.* — Statt „2" lies „3" Mol. RbCl. — Gef. 22.33 % Rb, 29.36 Th, 27.26 Cl (ber. 21.86, 29.9, 27.39). CHAUVENET (Iª, 452).

b) Rb_4ThCl_8. — Bildungswärme + 27.3 WE. CHAUVENET (Iª, 450).

Thorium und Cäsium.

D. *Cäsiumthoriumchloride.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 174 und 175:

a) Cs_2ThCl_6. α) *Wasserfrei.* — Auch CHAUVENET (Iª, 448, 453).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Aus der Lsg. von 3 Mol. CsCl u. 1 Mol. $ThCl_4$. Zuerst setzt sich CsCl ab. — Gef. 31.24 % Cs, 27.3 Th, 24.86 Cl (ber. 31.09, 27.17, 24.89). CHAUVENET (Iª, 451, 453).

c) Cs_4ThCl_8. — Auch CHAUVENET (Iª, 450).

Thorium und Lithium.

B. *Lithiumthoriumsulfat* [?]. — Zu S. 175 in diesem Abschnitt. — Die starke Erhöhung der Löslichkeit des $Th(SO_4)_2$ von 1.722 % auf 18.87 % bei 25.18 % Li_2SO_4 [vgl. a. S. 839] macht das Vorhandensein eines komplexen Salzes in der Lsg. fast sicher. M. BARRE (*Bull. soc. chim.* [4] **21**, (1912) 647).

C. *Lithiumthoriumchloride.* — Zu diesem Abschnitt auf S. 175:

a) $LiThCl_5$. α) *Wasserfrei.* — Auch CHAUVENET (Iª, 448).

β) *Mit 8 Mol. H_2O.* — Aus 3 Mol. LiCl und 1 Mol. $ThCl_4$. Wird in trocknem HCl bei 200° zu $LiTh(OH)Cl_4$ (gef. Verlust 29.34 %, ber. 28.95), bei 400° zu $LiThOCl_3$ (gef. Verlust 35.28 %, ber. 35.47), in stärkerer Hitze zu ThO_2 (Verlust 52.34 %, ber. 52.85). — Gef. 1.16 % Li, 41.13 Th, 32.08 Cl (ber. 1.24, 41.44, 31.64). CHAUVENET (Iª, 451, 453, 455).

b) Li_2ThCl_6. — Auch CHAUVENET (Iª, 448, 449).

D. *Lithiumthoriumoxychloride.* — Gleich hier hinter lies im 5. Absatz v. u. auf S. 175: — S. a. unter C, a, β).

b) $LiTh(OH)Cl_4$. — Zu S. 175, 4. Absatz v. u. — Gef. 1.56 % Li, 58.12 Th, 35.41 Cl (ber. 1.70, 58.34, 35.63). CHAUVENET (Iª, 455, Fußnote).

Thorium und Natrium.

C. *Natriumthoriumsulfat.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 176 im Abschnitt C, a). — Auch BARRE (II, 236). — b, α) und b, γ) konnten nicht erhalten werden. BARRE (II, 237).

b) $Na_2Th(SO_4)_3,xH_2O$. β) *Mit 6 Mol. H_2O.* — Auf S. 176 ergänze den 4. Absatz v. u. durch: — Aus der Lsg. von $Th(SO_4)_2$ in mindestens 3 %ig. Na_2SO_4-Lsg. Filtrieren und Abpressen. — Nd. aus feinen verfilzten Nadeln. Bei 300° wasserfrei. — Gef. 39.1 (39.4) % ThO_2, 35.2 (35.3) SO_3, 16.4 (16.1) H_2O (ber. 39.35, 35.5, 15.98). BARRE (II, 236).

E. *Natriumthoriumchloride.* a) $NaThCl_5,10H_2O$. — Zu S. 177, Ende des 1. Absatzes. — Gef. 3.47 % Na, 37.45 Th, 28.81 Cl (ber. 3.75, 37.92, 28.95). CHAUVENET (Iª, 452, Fußnote).

b) $NaThCl_6$. — Auch CHAUVENET (Iª, 448, 449).

F. *Natriumthoriumoxychlorid.* $NaTh(OH)Cl_4$. — Zu S. 177, Ende des 3. Absatzes. — Gef. 5.47 % Na, 55.62 Th, 34.15 Cl (ber. 5.54, 56.09, 34.25). CHAUVENET (Iª, 456, Fußnote).

G. *Natriumthoriumphosphate.* d) $2Na_2O,ThO_2,2P_2O_5,2H_2O$. *Bzw.* $Na_4Th(P_2O_7)_2,2H_2O$. — Zu S. 177, Z. 2 v. u. in diesem Abschnitt. — Die Lsg. wird

nicht durch NH_3 oder durch Oxalsäure, durch sd. wss. NaOH vollständig gefällt. Starke Säuren scheiden ThP_2O_7 ab. Durch starke Ansäuerung nach dem Zusatz von Oxalsäure fällt ein Gemenge von ThP_2O_7 und $Th(C_2O_4)_2$. R. J. CARNEY u. E. D. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **36**, (1914) 1136).

H. *Natriumthoriumborat* [?]. — Zu S. 177, Ende des vorletzten Abschnitts. — Das Glas ist farblos. Es wird nach dem Erhitzen in O gelbstichig; in N trübe mit pulvrigem Überzug; in NH_3 und NH_4Cl-Dampf unverändert. W. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 380, 382).

J. *Natriumthoriumcarbonat.* b) $Na_6Th(CO_3)_5$. — Zu S. 178, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — K. W. zers. nicht. W. HILLER (*Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden, Dissert., Berlin* **1904**, 36).

K. *Natriumthoriumoxalat.* $Na_4Th(C_2O_4)_4,6H_2O$. — Gleich hier hinter lies im 3. Absatz auf S. 178: — Ist zu formulieren $Na_4[Th(C_2O_4)_4]$. PFEIFFER.

Auf S. 178 lies nach Abschnitt K.:

L. *Natriumthoriummalat.* $Na_2ThO(C_4H_4O_5)_2,6H_2O$. — Wie die NH_4-Verb. [S. 860]. — Gef. 7.64% Na, 35.13 Th, 13.97 C, 2.62 H (ber. 6.91, 34.83, 14.41, 3.00). ROSENHEIM, SAMTER u. DAVIDSOHN (446).

M. *Natriumthoriumtartrat.* — Nun folgt Abschnitt L. von S. 178.

Thorium und Baryum.

Hierunter lies auf S. 178:

A. *Baryumthoriumphosphat.* — Von S. 178.

B. *Baryumthoriumformiat (Baryum-hexaformiato-thoreat).* $Ba[Th(H.CO_2)_6]$, $2H_2O$. — Aus dem Gemisch der Lsgg. von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ in 30 ccm W. und 15.8 g ($^6/_{100}$ Mol.) $Ba(H.CO_2)_2$ in 20 ccm W. wie die K-Verb. [S. 867]. Man trennt von der Mutterlauge ziemlich bald, da sonst $Ba(H.CO_2)_2$ mitkrist. — Weißes grob kristsch. Pulver. Gibt über H_2SO_4 in der Leere kein H_2O ab. Zll. in W.; daraus umkristallisierbar. — Gef. 20.10 (20.21, 20.36)% Ba, 34.44 (34.41, 34.55) Th, 39.75 (39.89) $H.CO_2$ (ber. 20.33, 34.35, 39.98). WEINLAND u. STARK (474).

Thorium und Strontium.

Hierunter lies auf S. 178:

A. *Strontiumthoriumphosphat.* — Von S. 178.

B. *Strontiumthoriumformiat.* Oder *Strontium-hexaformiato-thoreat.* $Sr[Th(H.CO_2)_6],2H_2O$. — Aus dem Gemisch der Lsgg. von 5.4 g ($^3/_{100}$ Mol.) $Sr(H.CO_2)$ in möglichst wenig W. und von 4.5 g ($^1/_{100}$ Mol.) $Th(H.CO_2)_4$ in 35 ccm W. wie die K-Verb. [S. 867]. Ausbeute schlecht, — Weißes kristsch. Pulver. U. Mk. unregelmäßig verwachsene gerade abgeschnittene durchsichtige Säulchen. Gibt über H_2SO_4 in der Leere kein H_2O ab. Aus W. umzukrist. — Gef. 14.2 (13.8, 14.1)% Sr, 37.41 (37.10, 36.94) Th, 43.36 (43.12) $H.CO_2$ (ber. 14.00, 37.09, 43.15). WEINLAND u. STARK (475).

Thorium und Magnesium.

Hierunter lies auf S. 179:

A. *Thoriummagnesium.* $ThMg_2$[?]. — Vielleicht nur in kleiner Menge gebildet. — Man erhitzt 2 T. ThO_2 mit 4 oder 5 T. Mg-Pulver im Rose'schen Fe-Tiegel 45 Min. unter dauerndem Einleiten eines kräftigen H-Stroms, A. KLAUBER u.

J. Mell von Mellenheim (*Z. anorg. Chem.* **113**, (1920) 309), das mäßig fest gedrückte Gemisch vor dem Gebläse langsam 45 Min. bis zu beginnender Hellrotglut. R. Schwarz u. E. Konrad (*Ber.* **54**, (1921) 2131). Neben einer metallisch aussehenden Legierung am Boden des Tiegels entsteht eine je nach Zus. und Erhitzungsdauer schwarzbraune bis graue M., die noch warm gepulvert und im Exsikkator aufbewahrt wird. — Graubraun. Klauber u. Mell von Mellenheim. Schwarzgrau bis schwarzbraun, amorph. Zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und wird schmierig. Schwarz u. Konrad. Riecht beim Pulvern an der Luft wegen Entw. von ThH_4. Das schwarzgraue Prod. entw. auch NH_3, weil es Mg-Nitrid enthält. W. entw. ThH_4, verd. Säuren sehr stürmisch. Klauber u. Mell von Mellenheim.

B. *Magnesiumthoriumnitrate.* a) *Basisch* [?]. — Die kolloide Lsg. von frisch gefälltem $Mg(OH)_2$ in $Th(NO_3)_4$ oder von $Th(OH)_4$ in konz. $Mg(NO_3)_2$-Lsg. erstarrt beim Eintrocknen im Exsikkator zu einer opalisierenden Gallerte. F. Halla (*Z. anorg. Chem.* **79**, (1913) 262).

b) *Normal.* — Nun folgen die Angaben von S. 179, 1. Absatz.

C. *Magnesiumsulfat- basisches Thoriumcarbonat.* — Die wieder leicht zersetzbare Doppelverb. besteht wohl, weil $ThOSO_4$ sich teilweise (frisch gefällt vollständig) in h. konz. $MgSO_4$-Lsg. löst. Halla (261).

Thorium und Aluminium.

Auf S. 179 lies im 2. Abschnitt:

Thoriumaluminium. a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Aus geschm. $ThCl_4$ durch Al. B. Neumann u. H. Richter (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 301).

b) $ThAl_3$. — Nun folgt der 2. Abschnitt von S. 179.

c) $ThAl_4$. — Dargestellt von Böhm, Muthmann u. Reitinger. — Rhombisch-prismatisch (pseudohexagonal). P. Groth (*Chem. Kryst. Leipzig* 1906, **1**, 48).

Thorium und Silicium.

B. *Thoriumsilikate.* — Zu S. 180, Ende des 3. Absatzes. — In einem mol. Gemenge von ThO_2 und SiO_2 schm. bei 2000° nur SiO_2 und dringt kapillar in ThO_2 ein. G. Stein (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 173).

a) $ThSiO_4$. α) *Wasserfrei.* — Gleich hier hinter lies im 4. Absatz auf S. 180: — Die doppelbrechende Verb. ist unzweifelhaft die Muttersubstanz des Orangits und Thorits [auch Rammelsberg (*Mineralchem.*, 2. Aufl., II, 174)], wobei in manchen Fällen der erstere wahrscheinlich zuerst gebildet wurde. W. C. Brögger (*Geol. Fören.* **9**, (1887) 258 [I]; *Z. Kryst.* **16**, (1890) Spezieller Teil, 117 [II]). [S. a. unter β^2).]

β) *Wasserhaltig.* — Auf S. 180 füge an das Ende des 3. Absatzes v. u. an: — S. a. unter α). — Orangit ist als das ursprüngliche Mineral anzusehen. A. Damour (*Ann. Min.* [5] **1**, (1852) 587; *Compt. rend.* **34**, (1852) 685; *Pogg.* **85**, (1852) 555); Th. Scheerer (*Berg-hütt. Ztg.* **19**, (1859) 124); J. J. Chydenius (*Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Dissert., Helsingfors* **1861**; *Pogg.* **119**, (1863) 43); A. Breithaupt (*Berg-hütt. Ztg.* **25**, (1866) 82); A. E. Nordenskiöld (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, 554).

β^1) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O [?]. — *Orangit.* — Bei Brevig zuerst gef. A. Krantz (*Pogg.* **82**, (1851) 586). Ferner in Ben Bhreck, Tongue, Schottland, Forster Heddle (*Trans. Edinb. Soc.* **28**, (1877) 197); Königshain, Oberlausitz, G. Woitschach (*Abh. naturf. Ges. Görlitz* **17**, 141; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 87); auf den Inseln des Langesundfjords, auf den Pegmatitgängen der Scheeren bei Barkevik (orangerot), auf Håö, Sigtesö, auf den Gängen der Aröscheeren, Arö, als äußerste Seltenheit auf Låven, Brögger (II, 126); im Glimmer von Linland bei Lindesnäs (gelb, durchsichtig), A. E. Nordenskiöld (*Geol. Fören.* **9**, (1887)

26; *Z. Kryst.* **15**, (1889) 97); im Gebiete von Batum (Kaukasus) nahe der türkischen Grenze. G. Tschernik (*Verh. miner. Ges.* **41**, (1904) 115; *N. Jahrb. Miner.* **1905** I, 385). S. ferner S. 75 und 805.

Tetragonal. Formen ähnlich denen des Zirkons. [Einzelheiten im Original.] Bruch muschlig. D. 5.19 bis 5.40. Härte etwa 4.5. Orangefarben, gelb bis tief braun. Durchsichtig bis durchscheinend. Stark glasglänzend. Optisch isotrop. Größtenteils durch und durch in amorphe Substanz, die teils durchsichtig, teils opak ist, umgewandelt. Brögger (II, 118). Dünnschliff aus der Mitte eines Stücks ohne kristallographische Begrenzung (innen rötlichbraun, außen orangefarbig bis hellgelb; von der Christiania Minekompani) ziemlich vollkommen homogen, abgesehen von einem unregelmäßigen Farbenwechsel zwischen hell Orangegelb, Weißlichgelb und fast Farblos; isotrop; zahlreiche Sprünge, auf den größern (gelegentlich) dünne Häutchen von Eisenoxyden. Rosenbusch bei J. Schilling (*Dissert., Heidelberg* **1901**, 125 [I]: *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 921 [II]). Brechungsindices (Langesundfjord) 1.6732 (B), 1.6755 (C), 1.6789 ($C_{50}D$), 1.6818 (D), 1.6882 (E), 1.6951 (F); Dispersion normal. M. Albis (*Atti dei Linc.* [5] **30**, (1921) II, 476). 1 g von Arendal entw. im Mittel 19.4×10^{-5} cal/Std., viel mehr als der Th-Gehalt (36%) erwarten läßt. H. H. Poole (*Phil. Mag.* [6] **23**, (1912) 183).

		Bergemann	Damour	Berlin	Chydenius	Schilling			Tschernik
		1	2	3	4	5	6	7	8
ThO_2	75.35	71.25	71.65	73.29	73.80	69.92	69.98	70.02	68.71
SiO_2	17.00	17.69	17.52	17.78	17.76	17.62	17.59	17.63	16.55
H_2O	7.65	6.90	6.14	7.12	6.45	7.01	6.95	6.97	6.43
$ThSiO_4,1\frac{1}{2}H_2O$	100.00	98.92	100.14	100.07	100.27	99.49	99.52	99.72	98.89

Die gef. Summen einschließlich folgender Beimengungen. — 1. Aus Brevig, D. 5.39 Beigemengt: 0.30 $(K,Na)_2O$, 2.26 CaO, 0,21 Mn_2O_3, 0.31 Fe_2O_3, auch CO_2. C. Bergemann, (*Pogg.* **82**, (1851) 561; **85**, (1852) 558). — 2. Aus Brevig, D. 5.19. Beigemengt: 0.14 K_2O 0.33 Na_2O, 1.59 CaO, 0.17 Al_2O_3, 0.13 UO_3, 0.28 Mn_2O_3, 0.88 PbO, 0.31 Fe_2O_3, Damour. — 3. Aus Björnö bei Brevig. Beigemengt: 0.92 CaO, 0.96 $(U,Al_2,Mn_2,Fe_2)O_3$; ferner V u. Sn. N. J. Berlin (*Pogg.* **85**, (1855) 556; **87**, (1855) 608). — 4. Aus Brevig. D. 4.88 bis 5.20. Beigemengt 1.08 CaO, 1.18 PbO. Chydenius. — 5. bis 7. Aus Arendal. Beigemengt bei 5. (6., 7.): 0.42 (0.41, 0.45) K_2O, 0.34 (0.36, 0.37) Na_2O, 1.07 (1.13, 1.16) CaO, 0.79 (0.82, 0.84) Al_2O_3, 1.09 (1.08, 1.09) UO_2, 1.23 (1.20, 1.19) Fe_2O_3. Schilling (I, 131; II, 929). — 8. Aus Batum, stark abgerundete unregelmäßige Bruchstücke, D. 5.36. Beigemengt: 0.24 $(K,Na)_2O$, 2.30 CaO, 1.20 U_3O_8, 0.20 MnO, Spur SnO_2, 0.90 PbO, 0.30 Fe_2O_3, 0.73 Ce_2O_3, 1.33 Y_2O_3. Tschernik. — Der Gehalt an H_2O ist unwesentlich. Brögger (II, 122). [Vgl. a. unter α).]

β^2) *Mit 2 Mol.* H_2O[?]. — *Thorit.* — S. a. S. 78. Vgl. unter α). — Auf der Insel Lövö gegenüber Brevig zuerst 1828 entdeckt. M. Thr. Esmark (*Mag. Naturv. Christiania* [2] **2**, (1836) 277). Auf Gängen im Augitsyenit des Langesundfjords. Brögger (II, 118, 126). Auf Hitterö (Norwegen). G. Lindström (*Geol. Fören.* **5**, (1881) 500; *Z. Kryst.* **6**, (1882) 513). Bei Moss (Norwegen). W. C. Brögger (*N. Jahrb. Miner.* **1883**, I, 80). Unweit Lindesnäs im Kirchspiel Spangereid (Leneafjord) im Glimmer von Linland auf Pegmatitgängen (schwarz und rotbraun), beim Hafen Svinör (rotbraun). Nordenskiöld.

Tetragonal. Formen ähnlich denen des Zirkons. Bruch muschlig. Brögger (II, 118). $a:c = 1:0.6402$. Topische Achsen: $\chi = 3.176$, $\omega = 2.310$. S. Stevanovič (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 256). Die At. müssen in einem Gitter wie bei $ZrSiO_4$ [S. 762] angeordnet sein. Dieses ist aber vollständig zerstört, sodaß Thorit keine X-Strahlen-Reflexion gibt. L. Vegard (*Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 93). — Wie die nächsten Verwandten nur metamikt bekannt. [Unterschied von Thorianit.] V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **5**, 52). — Dünnschliff parallel zur Basis (braun, Härte etwa 4.5; von der Christiania Minekompani) nicht homogen; zeigt ziemlich viel sekundäre Eisenoxyde. Hauptmasse des Schliffs farblos, ziemlich trübe, regelloses Gemenge einer strukturlosen, isotropen trübern M. und einer wasserhellen schwach doppelbrechenden, von feinschuppig faseriger Struktur, in kurzen Arabesken. Parallel der Längsrichtung die Achse der größten optischen Elastizität. Rosenbusch bei Schilling. — D. 4.4 bis 4.7. Das Vol. ist 0.46 bis 0.43 der Summe der Vol. der Bestandteile. J. J. Saslawsky (*Z. Kryst.* **59**, (1923/24) 193). — Pechschwarz und rötlich- bis bräunlichschwarz, seltener schwarz mit einem Stich ins Grünliche. Kantendurchscheinend bis undurchsichtig. Teils glas- teils fettartig glänzend. Isotrop. Neben

amorpher durchsichtiger und amorpher opaker Substanz erscheinen u. Mk. doppelbrechende Teile, jedenfalls die ursprüngliche Verb. [s. unter α)]. BRÖGGER (II, 118). — H. konz. HNO_3 greift Thorite mit 2 bis 6% gebundenem H_2O sehr schwierig an, zers. solche mit mehr als 8% leicht. S. J. JOHNSTONE (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 58). $COCl_2$ wirkt gegen 1000°, schnell gegen 1150°, unter Verflüchtigung der Chloride. J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt rend.* **157**, (1913) 1154). — Verursacht vielleicht die Radioaktivität von Monazit. C. DOELTER u. H. SIRK (*Monatsh.* **31**, (1910) 319). — [Über Uranothorit s. unter Th und U.]

		BERZELIUS	BERGEMANN	BLAKE	SODDY u. HYMAN
		1.	2.	3.	4.
ThO_2	73.49	58.91	57.00	66.26	61.95
SiO_2	16.57	19.31	19.21	14.10	11.91
H_2O	9.94	9.66	9.47	6.40	7.06
$ThSiO_4,2H_2O$	100.00	99.48		99.89	99.91

Die obigen Summen einschließlich folgender Beimengungen. — 1. Aus Brevig. D. 4.63. Summe mit 0.14 K_2O, 0.10 Na_2O, 2.58 CaO, 0.36 MgO, 0.06 Al_2O_3, 1.64 UO_3, 2.43 Mn_2O_3, 0.83 PbO, 3.46 Fe_2O_3, ferner 0.01 SnO_2. J. J. BERZELIUS (*Vet. Akad. Handl.* **1829**, 1; *Pogg* **15**, (1829) 633; **16**, (1829) 383). — 3. Aus Edelsteinsanden von Balangoda (Ceylon); außen hell-, innen violettbraun, mit harzähnlichem Glanz. Summe mit 0.35 CaO, 0.46 UO_3, 1.71 Fe_2O_3, 2.23 ZrO_2, 7.18 $(La,Ce,Di)_2O_3$, 1.20 P_2O_5. G. S. BLAKE bei W. R. DUNSTAN (*Rep. Miner. Surv. Ceylon* **1904**; *Nat.* **69**, 510; *Z Kryst.* **42**, (1907) 319). — 4. Aus Ceylon. Summe mit 0.40 CaO, 0.80 Al_2O_3, 0.85 U_3O_8, 0.39 PbO, 5.18 Fe_2O_3, 3.92 ZrO_2, 4.99 Ce_2O_3, 0.66 P_2O_5, 1.80 Unl. F. SODDY u. H. HYMAN (*J. Chem. Soc.* **105**, (1914) 1402). — Thorit von Brevig und Arendal enthält nach dem Absorptionsspektrum der Nitrate Er, Sorets X, Tu, Sm, Di und einen Körper mit einer Linie bei $\lambda = 539.6$ bzw. 488.8. G. KRÜSS u. L. F. NILSON (*Ber.* **20**, (1887) 2139, 2140). — Das Verhältnis Pb : U (im Mittel 0.046) ist dasselbe wie in andern geologisch gleichalten Mineralien. A. HOLMES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **85**, (1911) 248).

C. *Thoriumsilicofluoride.* b) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 181, Ende des 2. Absatzes. — S. a. S. 822. — Der aus schwach salzsaurer Th-Lsg. durch H_2SiFl_6 fallende Nd. ist [zu schließen aus F. PISANI (*Compt. rend.* **162**, (1916) 793)] wohl $ThFl_4$.

Auf S. 181 lies nach dem 2. Absatz:

D. *Thoriumphosphatsilikat* (?). $3ThO_2,P_2O_5,3SiO_2,6H_2O$ (?). *Oder* $Th_{10}P_4Si_5O_{40},20H_2O$ (?). *Auerlith* oder *Auerit.* — Ist unreiner zers. Thorit. P. GROTH u. K. MIELEITNER (*Miner. Tab., Münch.-Leipz.* **1921**, 32). — D. 4.42 bis 4.76. Das Vol. ist 0.55 bis 0.49 der Summe der Vol. der einfachen Körper. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 184). Andere Eigenschaften und Literatur s. S. 70.

		HIDDEN u. MACKINTOSH.		
ThO_2	70.13	69.23		
P_2O_5	7.46		7.59	8.58
SiO_2	7.64	9.25	8.25	6.84
H_2O	11.21	10.7	9.88 (+ 1% CO_2)	10.64

Gef. in der ersten (zweiten) Probe noch 0.49 (—) CaO, 0.29 (—) MgO, 1.10 (—) Al_2O_3, 1.38 (1.42) Fe_2O_3; in der vierten, einer zitronengelben spez. leichtern Abart (D. 4.051 bis 4.075) 1.78 Fe_2O_3. HIDDEN u. MACKINTOSH.

E. *Kaliumthoriumsilikat.* — So lies auf S. 181 statt „D."

F. *Calciumthoriumsilikat.* $2Ca_2SiO_4,5ThSiO_4,10H_2O$. — *Calciothorit.* — Von der Insel Låven kleine weinrot durchscheinende Körner. Aus Arö tief rote, etwas ins Braune neigende nierenförmige Klumpen. Völlig amorph. Bruch muschlig. In Platten weinrot, in Dünnschliffen fast farblos. D. nach P. T. CLEVE 4.114. Härte 4.5. Bei 100° 2.3% Gew.-Verlust. Wird beim Glühen weiß ohne zu schm. Säuren gelatinieren leicht und vollständig, nach dem Glühen nicht. CLEVE. — Gef. von CLEVE 6.93% CaO, 59.35 ThO_2, 21.09 SiO_2, 9.39 H_2O; außerdem 0.67 Na_2O, 0.04 MgO, 1.02 Al_2O_3, 0.73 Mn_2O_3, 0.39 $(La,Ce,Di)_2O_3$, 0.23 $(Y,Er)_2O_3$; Summe 99.84. P_2O_5 in Spuren. B_2O_3 fehlt. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) Spez. Teil, 127). [S. a. W. C. BRÖGGER (*Geol. Fören.* **13**, (1887) 259).]

Thorium und Chrom.

Thoriumchromate. — Gleich hier hinter lies auf S. 181: — S. a. S. 87, 102 und 822.

a) *Basisch.* α) *Allgemeines und Verschiedenes.* — So lies auf S. 181 im 4. Absatz v. u. und füge vor der Angabe dort ein: — Wahrscheinlich liegen Gemische von $Th(OH)_4$ und $Th(CrO_4)_2$ vor (Adsorptionsverbb.). Sie entstehen in wechselnder Zus. beim Fällen von Th-Salzen mit K_2CrO_4 [vgl. S. 822], wenn die $H^{\cdot}$-Konz. niedrig genug geworden ist (sie bleibt beim weitern Fällen des Nd. dieselbe und ist gleich der beim Fällen von $Th(OH)_4$ mit Alkali nötigen), oder beim Schütteln von verd. CrO_3-Lsg. mit $Th(OH)_4$, wobei sich aber zuletzt, schneller beim Kochen, das normale Salz bildet. H. Th. St. Britton (*J. Chem. Soc.* **123**, (1913) 1434 [I]). Fügt man zu 100 ccm 0.01 n. $ThCl_4$-Lsg. 0.05 n. K_2CrO_4, so beginnt bei 22.7 ccm die B. eines Nd., die sich bis 52.7 ccm fortsetzt. Das entspricht 13 $Th(OH)_4$, 27 $Th(CrO_4)_2$ oder ThO_2, 1.35 CrO_3. Gef. im lufttrocknen Nd. 54.55% ThO_2, 28.47 CrO_3, entsprechend ThO_2, 1.38 CrO_3, 4.57 H_2O. H. Th. St. Britton (*J. Chem. Soc.* **1926**, 130 [II]).

β) $Th(OH)_2CrO_4$(?). — Zu S. 181, Z. 1 im 3. Absatz v. u. — Ist nur ein besonderer Fall des Gemenges von $Th(OH)_4$ mit $Th(CrO_4)_2$ [s. α)]. Britton (I, 1435).

b) *Normal.* $Th(CrO_4)_2,xH_2O$. — Gleich hier hinter füge auf S. 181 im vorletzten Absatz ein (wodurch „α)" auf S. 181 zu „β)", „β)" dort zu „γ)" und „γ)" auf S. 182 zu „δ)" wird): — α) *Wasserfrei.* — S. unter β) und γ).

γ) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Zu S. 181, Z. 3 im letzten Absatz. — Die Umwandlung ist erst nach längerm Kochen vollständig. Die kristsch. gewordenen Prodd. sind etwas basisch (z. B. ThO_2, 1.8 CrO_3, 3.6 H_2O), wohl durch Einschluß von etwas $Th(OH)_4$ in das normale Salz. Britton (I, 1434).

Zu S. 181, Z. 4 v. u. — Aus sd. $Th(NO_3)_4$-Lsg., die $K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 in kleinem Übsch. (großer ist schädlich [vgl. c)]) enthält. Britton (I, 1431). — 3. Aus Th-Salzlsg. mit so viel K_2CrO_4, daß sich noch kein bleibender Nd. bildet, beim Stehen in Zimmertemp. langsam, beim Kochen fast sofort. Britton (I, 1435). Aus 1% ThO_2 enthaltender Lsg., in die Dampf von 3 Atm. geleitet wird, beim Zutröpfeln von 6%ig. K_2CrO_4-Lsg. W. Muthmann und E. Bauer (*Ber.* **33**, (1900) 2029).

Zu S. 181, Z. 3 v. u. — Nach (2) fein kristsch. Britton (I, 1430).

Auf S. 182 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

c) *Sauer.* $Th(CrO_4)_2,CrO_3,3H_2O$. — Als Bodenkörper bei 25° aus w. CrO_3-Lsgg., die mit $Th(CrO_4)_2,3H_2O$ gesättigt sind, wenn die fl. Phase 23 bis 9% ThO_2 und 40 bis 58% CrO_3 enthält. Bei weniger CrO_3 (0 bis 37%) (0 bis 23% ThO_2) in der fl. Phase besteht die feste aus $Th(CrO_4)_2,3H_2O$; bei mehr (62%) (6% ThO_2) aus CrO_3. — U. Mk. kubische oder tetragonale Kristalle. — Der Punkt des Dreieck-Diagramms entspricht 42.8% ThO_2, 48.7 CrO_3, 8.7 H_2O (ber. 42.76, 48.51, 8.73). Britton (I, 1433).

Thorium und Wolfram.

In diesem Abschnitt auf S. 182 lies zunächst:

A. *Thoriumwolfram.* — Aus den Bestandteilen oder dem Gemisch ihrer reduzierbaren Verbb. Siemens & Halske A.-G. (*D. R.-P.* 201283, 20. 5. 1906). Man red. ein Gemisch von WO_3 und $ThCl_4$ im H-Strom bei etwa 900°, formt mit einem org. Bindemittel kleine U-förmige Stäbchen und erhitzt nochmals, zunächst bei 1100° im H-Strom, dann el. auf Weißglut in NH_3. L. Freiherr v. Grotthuss-Call (*Met. Erz* **10**, (1913) 844).

Setzt man ThO_2 zu W und sintert die gepreßten Stäbe in H, so entsteht [S. 832] Th, das mit W Mischkristalle bildet. REINICKE; VON WARTENBERG, BROY u. REINICKE. W legiert sich mit 1% Th bei verhältnismäßig niedriger Temp. in Ggw. von Pt, Au oder Ag. WOLFRAMLAMPEN-A.-G. (*D.R.-P. Anm. W.* 42995 (1913) u. 44736 (1914); *Z. angew. Chem.* **27**, (1914) Ref., 707). — Bei 1% Th duktil, zu biegen, kneifen, knicken und hämmern. VON GROTTHUSS-CALL. Die Bearbeitungsfähigkeit des W wird durch [wenig] Th erhöht. REINICKE; VON WARTENBERG, BROY u. REINICKE. Th erniedrigt den Widerstand des Wolframs. POPE's ELECTRIC LAMP Co. u. C. TRENZEN (*Engl. P.* 22548 (1912); *El. World* **62**, (1913) 1123). — Eine feuerfeste Legierung für Glühfäden enthält mindestens 95% Wolfram. J. A. YUNCK (*Am. P.* 1422019, 14. 7. 1921).

B. *Thorium, Wolfram und Sauerstoff.* a) *Thoriumwolframbronzen.* $Th(WO_3)_n$. — Geglühtes ThO_2, in das W-Draht eingepackt ist, bedeckt sich beim Erhitzen in Ar, N oder in der Leere bei 1550° abs. langsam, bei 2600° abs. sehr schnell mit grauen Kristallen. Die abgeschlämmte M. besteht u. Mk. aus einem Gemenge von grauen, gelben und blauen durchsichtigen Kristallen, unl. in HFl + HNO_3. C. J. SMITHELLS (*J. Chem. Soc.* **121**, (1922) 2236).

b) *Thorowolframsäure [?].* — S. 182, 3. Absatz mit folgender Ergänzung: — Das NH_4-Salz ist durch Kochen von gelatinösem $Th(OH)_4$ mit Ammoniumparawolframat-Lsg. nicht zu erhalten. Beim Konz. setzt die Fl. große oktaedrische Kristalle von Ammoniumparawolframat ab, die nur eine Spur ThO_2 (0.2%) enthalten. [S. dagegen die Darst. der Zirkoniumwolframate auf S. 60 und 774]. L. A. HALLOPEAU (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 133).

c) *Thoriumwolframate.* — Es folgt Abschnitt B. von S. 182.

C. *Natriumthoriumwolframate.* a) $Na_4Th(WO_4)_4$. — So lies im Abschnitt C. auf S. 182 und ergänze die Angaben durch folgende: — ThO_2 löst sich träge und erst bei großem Überschuß von WO_3 in Na_2WO_4. — Außer den vollkommen ausgebildeten tetragonalen Pyramiden mit Prisma und Pinakoid auch zahlreiche rahmen- und hakenförmige Kristallskelette. A. G. HÖGBOM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **41**, (1884) Nr. 5, 118).

b) $Na_{28}Th(WO_4)_{16}$ (?). — Man glüht ThO_2 und WO_3 in geschm. NaCl 5 Stdn. teils vor dem Gebläse, teils über dem Dreibrenner, gießt die klare Schmelze von viel ungel. ThO_2 ab und behandelt mit W. — Farblose äußerst kleine (Quadrat?-)Oktaeder. — Gef. 16.73% Na_2O, 5.01 ThO_2, 77.82 WO_3, Summe 99.56 (ber. 17.92, 5.49, 76.59). HÖGBOM (119).

Thorium und Molybdän.

Statt der Fassung auf S. 183 lies:

A. *Thoriummolybdänsäure und ihre Salze im allgemeinen.* a) *Die Säure.* $H_8Th(Mo_2O_7)_6$. — Die achtbasische Säure ist in den nachstehenden Salzen anzunehmen. G. A. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **22**, (1913) I, 782, 784).

b) *Die Salze im allgemeinen.* — Es folgen zunächst die Angaben von S. 183. S. a. S. 822. — Aus Ammonium- und Natriumheptamolybdat fällt $Th(SO_4)_2$ die normalen Salze $R_8Th(Mo_2O_7)_6$,aq., bei Ggw. von RNO_3 die sauren $R_6H_2Th(Mo_2O_7)_6$,aq. — Weiße Ndd. Unl. in W.; l. in verd. Mineralsäuren (HNO_3) und in konz. Oxalsäure. Die letztere Lsg. scheidet beim Kochen $Th(C_2O_4)_2$ ab. Aus der Lsg. der sauren in verd. HNO_3 fällt Alkalinitrat die unveränderten Salze. Die Lsgg. aller geben mit Oxalsäure nicht die Rk. auf Th; mit Anilinsalzen in konz. Lsg. glänzende Blättchen einer Verb., in der Th : N = 1 : 6; mit den Salzen des K, Rb, Cs, Ca, Sr und (in konz.

Lsg.) des Cd weiße kristallinische Ndd.; mit denen des Ba, Pb, Tl, Hg amorphe; mit denen des Mg und Zn keine. BARBIERI (781, 782, 786).

B. *Thoriummolybdat.* $Th(MoO_4)_2$. — Hierzu die Angaben auf S. 183. — Man bringt teilweise entwässertes $ThCl_4$,aq. (z. B. 6 g) mit übsch. Na_2MoO_4 (12 g) in einen 900° h. Ofen, erhitzt auf 1180° und hält 1 Std. auf 1150°, befreit von dem obern aus Na_2MoO_4 bestehenden Teil und laugt mit W. aus. Ausbeute 3.7 g. — Weißes Pulver aus sehr kleinen tetragonalen Bipyramiden; b {111}, zuweilen mit m {110} und {001}; sehr selten Tafeln nach der Basis; a : c = 1 : 0.73565. Isomorph mit den Molybdaten der Erdalkalimetalle, des Pb und der seltenen Erden, obgleich die Bipyramide eine andere wie die dieser durch Schm. erhaltenen Verbb. ist. Sie entspricht aber der sehr selten an Scheelit, Wulfenit usw. beobachteten. 2c = 1.4713 (für die Erdalkalimolybdate und $PbMoO_4$ c = 1.5503 bis 1.6232, für die seltenen Erdmolybdate 1.5422 bis 1.5624). $(112 : 11\bar{2}) = 87^\circ 42'$ (seltene Erdmolybdate 84° 18′ bis 85° 2½′); Ziemlich gut spaltbar nach der Basis. Einachsig positiv, ohne optische Anomalien; stark doppelbrechend. $D.^{7.5}$ 4.92; Mol.-Vol. 112.2. Der halbe Wert des Mol.-Vol. nähert sich dem des $PbMoO_4$ (53.9), der 1½fache (168.3) dem des $La_2(MoO_4)_3$, (158.9). Mischkristalle mit $Ce_2(MoO_4)_3$ (die einen mit 1% $Ce_2(MoO_4)_3$, die andern mit 6.3% $Th(MoO_4)_2$) können erhalten werden. — Gef. 48.0 (48.4) ThO_2 (ber. 47.8). F. ZAMBONINI (*Compt. rend.* **176**, (1923) 1474; *Atti dei Linc.* [5] **32**, (1923) I, 519; *Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 40).

C. *Ammoniumthoriummolybdate.* a) *Normal.* $(NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6,8H_2O$. — Man fügt zu 250 ccm 30%ig. Ammoniumheptamolybdatlsg. die von 10 g $Th(SO_4)_2$ in 200 ccm k. W., kocht den amorphen Nd. anhaltend mit der Fl., saugt ab, wäscht mit $(NH_4)NO_3$, dann mit A. und trocknet an der Luft auf Fließpapier. — Weiße mkr. Nadeln. Die Lsg. braucht zur Fällung auf 1 Mol. 7.7 At. Ag. BARBIERI (784).

		BARBIERI					Mittel
$NH_3 + H_2O$	15.04			14.70			14.70
ThO_2	11.27	11.30		10.93		11.40	11.21
MoO_3	73.69			73.77			73.77
$(NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6,8H_2O$	100.00						99.68
N	4.78		4.66		4.78		

b) *Sauer.* $(NH_4)_6ThH_2(Mo_2O_7)_6,10(11?)\ H_2O$. — Aus HNO_3- oder HCl-Lsg. von a) durch konz. $(NH_4)NO_3$-, $(NH_4)_2SO_4$- oder NH_4Cl-Lsg. — Weißes kristsch. Pulver; bei langsamer B. mkr. Prismen. 1 Mol. fällt 7.9 At. Ag. — Gef. 3.34% N, 15.37 NH_3+H_2O, 11.23 ThO_2, 73.24 MoO_3 (ber. für die Verb. mit 11 Mol. H_2O 3.55, 15.77, 11.18, 73.07). BARBIERI (785). — Das analysierte Prod. war vielleicht etwas feucht, sodaß 10 Mol. H_2O richtiger als 11 sind. G. A. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **23**, (1914) I, 811).

D. *Anilinthoriummolybdat. Sauer.* (?) — Ist wahrscheinlich die unter A, b) erwähnte Verb. BARBIERI (786).

E. *Natriumthoriummolybdate.* a) *Normal.* $Na_8Th(Mo_2O_7)_6,15H_2O$. — Wie C, a). — Weißes Pulver aus mkr. Nadeln. 1 Mol. fällt 7.9 At. Ag. — Gef. 7.34% Na, 10.45 u. 10.56 ThO_2, 10.47 H_2O (ber. 7.31, 10.53, 10.76). BARBIERI (785).

b) *Sauer.* $Na_6ThH_2(Mo_2O_7)_6,17H_2O$. — Darst. und Aussehen wie C, b). 1 Mol. fällt 7.9 At. Ag. — Gef. 10.92 (10.89, 10.36)% ThO_2, 13.25 H_2O (ber. 10.57, 12.95). BARBIERI (786).

F. *Calciumthoriummolybdat.* — $Th(MoO_4)_2$ gibt wahrscheinlich Mischkristalle mit $CaMoO_4$. ZAMBONINI (1475).

Thorium und Uran.

A. *Uranothoriumoxyd. Mischkristalle.* a) *Künstlich.* — So lies auf S. 183 im 3. Absatz v. u., dann diesen, den letzten Satz des vorletzten Absatzes und:

b) *Natürlich.* b[1]) *Thorianit.* — S. a. S. 77 und unter Th und Pb. — Nach dem Aussehen und nach mech. Eigenschaften die Arten α (schwarze Würfel, D. etwa 9), β (glänzender, feiner, oft unbestimmte Kristallform, D. etwa 6, mit viel Ti), γ (gelblich-braun, sonst ähnlich α. OGAWA bei KOBAYASHI. β ist ein Gemisch von γ mit Ilmenit ($FeTiO_3$). Es bestehen 2 Abarten mit der D. 9.245 bis 9.073, von denen die erste $UO_2 : ThO_2 = 1 : 6$ (15 : 78 %), die zweite = 1 : 2 (33 : 60 %) hat. M. KOBAYASHI (*Sci. Rep. Tôhoku* **1**, (1912) 201; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, II, 12). — Aus dem Galle-Bezirk (Ceylon) [Abart α]: Würfelchen, verzwillingt nach dem Spinellgesetz (wie Flußspat). Struktur wie künstliches ThO_2 [S. 830]; flächenzentriertes Würfelgitter, $a = 5.57 \times 10^{-8}$ cm. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1923**, Nr. **2**, 12, 38). S. a. V. GOLDSCHMIDT u. R. SCHRÖDER (*Goldschmidt's Beitr. z. Krist. u. Miner.* **2**, (1924) 141; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 196). Durch die kristsch. Beschaffenheit vom Thorit [S. 871] unterschieden. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* **1924**, Nr. **5**, 53). — Radioaktivität etwa doppelt so groß wie bei U, L. JECKER (*Rad.* **1**, (1904) 44; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 111); etwa 83.3 % der des reinen U_3O_8. E. H. BÜCHNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78** (1906) 386). U : Ra etwa 20 % höher als bei Pechblende, E. GLEDITSCH (*Compt. rend.* **148** (1909) 1451); nicht. W. MARCKWALD u. A. S. RUSSEL (*Ber.* **44**, (1911) 771); R. PIRRET u. FR. SODDY (*Phil. Mag.* [6] **21**, (1911) 652). Nicht aus Pegmatit stammen Kristalle aus Autolobe (Madagaskar), D. 9.095. In Pyrosemiten. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **48**, (1925) 236).

Mit 4 bis 11 % U, 65 bis 74 Th. B. SZILARD (*Compt. rend.* **145**, (1907) 463). Gef. in α-Thorianit 14.54 % U_3O_8, 78.00 ThO_2, 2.66 PbO, 1.41 Ceritoxyde; γ-Thorianit 33.27 (33.24) U_3O_8, 58.37 (59.48) ThO_2, 3.80 (3.76) PbO, 1.05 (0.94) Ceritoxyde, in beiden Arten außerdem geringe Mengen anderer Stoffe. KOBAYASHI. Gef. in dem aus Ceylon 23.47 U_3O_8, 65.37 ThO_2, 2.867 PbO, 3.480 Fe_2O_3, 0.278 Ceritoxyde, 1.295 TiO_2 usw. W. JAKÓB u. ST. TOLLOCZKO (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1911**, 558). α-Thorianit (pechschwarze Körner, D. > 8) aus der Schlucht Boschogotscha, einem Nebenfluß des Gasimur (Transbaikalien), hat nach BJELOUSSOW etwa 14.1 % UO_2, 74.2 ThO_2, 3.1 Fe_2O_3, 6.3 $Ce_2 \ldots O_3$, 0.8 SiO_2. Summe 98.5. S. D. KUSNEZOW (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 361; *Z. Kryst.* **55**, (1915/20) 172). Von Madagaskar, aus Ambatomainty, im Süden von Betroka (schwarzbraun, mit starker Lichtbrechung und Radioaktivität; D. 9.33, Härte 6.5) nach PISANI mit 93.02 % ThO_2, 4.73 UO_2, 1.80 PbO, 0.29 Fe_2O_3 und kleinen Mengen anderer Stoffe. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **37**, (1914) 176).

b[2]) *Bröggerit.* — S. unter Th,Pb,U.

C. *Thorium, Uran und Schwefel.* a) *Uranothoriumsulfat.* — Auf S. 184 lies Z. 4 bis 1 v. u. im Abschnitt C, a) folgendermaßen: — Beim Erhitzen von Th enthaltendem Uraninit mit verd. H_2SO_4 (z. B. 1 : 5 bis 6 Vol.) im geschlossenen Rohr [vgl. W. H. HILLEBRAND (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **78**, (1889/90) 43)] entstehen Doppelsulfate als grüne Kristalle [bei 170° von der Zus. der ersten senkrechten Reihe unter a), S. 184] und als ein diese begleitender weißer Schwamm aus einem Netzwerk mkr. Nadeln, die zu strahligen Büscheln vereinigt sind. Sie gleichen vollständig dem unter ähnlichen Bedingungen allein fallenden Thoriumsulfat, außer daß sie beim Zusammenpressen einen schwach grünlichen Ton annehmen. Durch langes Erhitzen kann die Menge der grünen Verb. auf Kosten der weißen vermehrt werden. Letztere erscheint zuerst und kann bei bestimmtem Verhältnis von Oxyd zu Säure und bei geeigneter Erhitzungsdauer allein erhalten werden. — Das zweite Prod. unter a) wurde aus 1 T. ThO_2 und etwa 6 T. UO_2 in der Form des U_3O_8 erhalten und hat $D.^{24.3}$ 3.61 (korr.); das zweite unter b) [in dem die auf S. 184 für UO_2 und ThO_2 angegebenen Zahlen zu vertauschen sind] aus 1 : 2. Die Prodd. wurden im Goochtiegel ohne Asbestfilz zwei- bis dreimal mit h. verd. H_2SO_4, dann mit A. und Ae. gewaschen und an der Luft getrocknet. W. F. HILLEBRAND (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 1).

G. *Uranthoriumsilikate.* — Diesen Abschnitt auf S. 185 lies folgendermaßen: — S. a. unter Ta, Nb, Th, U, Si [Nachtrag z. S. 333].

a) $UO_2,3ThO_2,3SiO_2,3H_2O$. — *Mackintoshit.* — Zu S. 185, Z. 2 im 2. Abschnitt. — Aus Llano County, im Thorogummit (seinem Umwandlungs-Prod.) und im Cyrtolith. D. 5.438. — Gef. 22.40 % UO_2, 45.30 ThO_2 (vielleicht cerhaltig), 13.90 SiO_2, 4.81 H_2O; außerdem 0.42 K_2O, 0.68 Na_2O (mit Li_2O), 0.59 CaO, 0.10 MgO, 3.74 PbO, 1.15 FeO,

0.88 ZrO_2 (?), 1.86 $(La,Y)_2O_3$, 0.67 P_2O_5, Summe 96.50. Enthält ein Gas, N wahrscheinlich. HIDDEN u. HILLEBRAND. — Von ähnlicher Zus. wie b). GROTA u. MIELEITNER (32).

b) $3SiO_2,UO_3,3ThO_2,6H_2O$. — *Thorogummit.* — Dieser *Säurekomplex* oder ein *Thorosilikat* $UO_6(OH)_{12}(ThOSi)_3$. Weniger gut wohl als Thoriumuranosilikat oder ein Uraniumthoriumsilikat zu betrachten. [Nach GROTH u. MIELEITNER (32) ein unreiner zers. Thorit; annähernd 2 $ThSiO_4,UO_3,H_2O$.] — In Llano County, Texas, vergesellschaftet mit Fergusonit und Cyrtolith. — Dunkelgelblichbraun. Gewöhnlich derb; Kristalle zirkonähnlich. D. 4.43 bis 4.54. Härte 4 bis 4.5. Nach dem Glühen dunkel grünlichblau (Unterschied von den sonst ähnlichen Mineralien Freyalith, Eukrasit und Thorit). Ll. in HNO_3. — Gef. 13.08% SiO_2, 22.43 UO_3, 41.44 ThO_2, 7.88 H_2O; außerdem 0.41 CaO, 0.97 Al_2O_3, 2.16 PbO, 0.85 Fe_2O_3, 6.69 $(Ce,Y)_2O_3$ (At.-Gew. 135), 1.19 P_2O_5, 1.23 Feuchtigkeit, Summe 98.33. W. E. HIDDEN u. J. B. MACKINTOSH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **38**, (1889) 480).

c) *Uranothorit.* — S. a. Thorit auf S. 180 u. S. 871, ferner S. 79. — Ist ein Uranosalz, NILSON (*Ber.* **15**, (1882) 2519); $ThSiO_4$ mit bis 10% U, vielleicht in isomorpher Mischung als $USiO_4$. P. GROTH u. K. MIELEITNER (*Miner. Tab., Münch.-Leipz.* **1921**, 32). Die roten Arten sind stark mit $Fe(OH)_3$ verunreinigt. W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890), Spezieller Teil, 126). — In größerer Menge auf den Pegmatitgängen bei Arendal. BRÖGGER. Aus Champlain, New York. P. COLLIER (*J. Am. Chem. Soc.* **2**, (1880) 73). Aus Landbö (Norwegen). W. E. HIDDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **41**, (1891) 440). In den Ablagerungen einiger Flüsse auf Madagaskar, aus Pegmatit entstanden. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **41**, (1918) 186).

	UO_2	ThO_2	SiO_2	H_2O	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Mn_2O_3	PbO
1.	9.78	50.06	17.04	9.46			1.99	0.28	.		1.67
2.	9.00	48.66	17.47	10.88	0.18	0.12	1.39	0.05	0.12	0.43	1.26
3.	9.96	52 07	19.38	11.31			2.34	0.04	0.33		0.40
4.	9.00	52.53	18.50	11.97			etwas				1.32
5.		45									
6.	9.67	50.05	17.00	11.95	0.45	0.32	1.67	0.09	0.11	0.09	0.36
7.	9.92	50.28	17.02	12.05	0.44	0.30	1.88	0.10	0.13	0.08	0.32

	Fe_2O_3	$(La,Ce,Di)_2O_3$	$(Y,Er)_2O_3$	P_2O_5	Summe
1.	7.60			0.86	100.13
2.	6.59	1.54	1.58	0.93	100.20
3.	4.01				99.95
4.	etwas FeO	?	?		
5.				1.00	
6.	7.82				99.58
7.	7.56				100.08

1. Aus Arendal. D. 4 38. Harzbraun; fast undurchsichtig. Fettglänzend. A. E. NORDENSKIÖLD (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1870**, 554; *Geol. Fören.* **3**, (1877) 226; *Z. Kryst.* **1**, (1877) 383). [Wiederholt bei LINDSTRÖM (*Geol. Fören* **5**, (1879) 270). Nur wird dort D. 4.63 und H_2O = 10.88 angegeben.] — 2. Aus Hitterö. D. 4.80. LINDSTRÖM. — 3. Aus Champlain. D. 4.12. [Die 9.96% sind als UO_3 angegeben.] COLLIER. — 4. Aus Landbö. D. 4.303 bis 4.322. Unreiner ebendaher mit 45% ThO_2 und 1% $(Y,Er)_2O_3$. HIDDEN. — 5. Ebendaher. Sehr unrein; erdig. HIDDEN. — 6. u. 7. Aus Brevig. J. SCHILLING (*Dissert. Heidelberg* **1901**, 131; *Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 929).

Thorium und Arsen.

Thoriumarsenate. a) *Wohl von wechselnder Zusammensetzung.* — Zu S. 186, Ende des 4. Absatzes. — Mit wachsender Menge Na_2HAsO_4 werden die Ndd. stärker basisch und leichter löslich. L. MOSER u. R. LESSNIG (*Monatsh.* **45**, (1924) 333).

c) $Th(HAsO_4)_2,6H_2O$. — Zu S. 186, Ende des 3. Absatzes v. u. — L. in 1.13 n. HNO_3 bei 20°, in 1.03 n. bei 80°. MOSER u. LESSNIG.

Thorium und Tellur.

b) *Thoriumtellurat.* — Zu S. 187, Z. 3 v. o. — Aus $K_2TeO_4,5H_2O$ durch $Th(NO_3)_4$. [Eigenschaften wie S. 187.] A. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 349).

Thorium und Thallium.

Auf S. 187 lies vor dem letzten Absatz:

B. *Thallothoriumsulfate.* a) $Tl_2Th(SO_4)_3,4H_2O$. — Vorsichtiges Eindampfen einer ungenügende Mengen Tl_2SO_4 enthaltenden $Th(SO_4)_2$-Lsg. auf dem Wssb. — Zers. sich in Lsg. bei höherer Wssb.-Temp. in $Th(SO_4)_2$ und b). — Gef. 41.1% Tl, 23.4 Th, 28.5 SO_4, 7.3 H_2O (ber. 40.8, 23.2, 28.8, 7.2). L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 3).

b) $Tl_{14}Th_2(SO_4)_{11}$. — Abkühlen der mit übsch. Tl_2SO_4 versetzten auf dem Wssb. eingeengten konz. Lsg. von $Th(SO_4)_2$. — Sehr beständig. Löslichkeit am größten bei 70°: 100 ccm Fl. enthalten bei 0° 2.8 dg ThO_2, 10° 3.4, 20° 4.15, 30° 5.0, 40° 5.84, 50° 6.58, 60° 6.96, 70° 7.14, 80° 7.12, 90° 6.9, 100° 6.30.— Gef. 65.4% Tl, 10.6 Th, 24.0 SO_4 (ber. 65.1, 10.2, 24.2). FERNANDES (3, 5).

C. *Thallothoriumcarbonat.* — Nun folgt der letzte Absatz von S. 187.

Auf S. 188 lies nach dem 1. Absatz folgendermaßen:

Thorium und Blei.

A. *Thoriumblei.* — Pb mit 3 bis 65% Th ist säurebeständig. C. G. FINK für CHILE EXPLORATION Co. (*Am. P.* 1384056, 26. 1. 1920).

B. *Uran-, Blei- und Thoriumdioxyd in isomorpher Mischung.* — Eine Mischung mit überwiegendem ThO_2 liegt im *Thorianit* vor, dessen Kristallstruktur dieselbe ist wie des künstlichen ThO_2. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1923**, Nr. 2, 38); V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 8, 150). — Als *Bleithorouranat* werden zuweilen die Th-haltigen Uraninite *Bröggerit, Cleveït, Nivenit* [siehe S. 70, 71, 75; 355, 356, 363; auch in VI, **2**.] betrachtet. *Bröggerit* und *Cleveït* sind im wesentlichen UO_2, dessen U-At. im flächenzentrierten Würfelgitter angeordnet sind; $a = 5.47 \pm 0.04$. Cleveït hat vielleicht O in fester Lsg. in UO_2. Beim Glühen tritt Vereinigung zu U_3O_8 ein. GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (28, 31, 34); GOLDSCHMIDT.

C. *Durch Thoriumnitrat peptisiertes Bleihydroxyd.* — Es folgt der 2. Absatz von S. 188.

D. *Bleithoriumfluorid (?).* — Ein Bleisalz der Thoriumflußsäure konnte nicht dargestellt werden, weil $ThFl_4$ unl. in HFl ist. F. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, (1910) 313).

E. *Bleithoriumsilikaturanat.* $PbO,ThO_2,2(SiO_2.H_2O),UO_3,2H_2O$ (?). — *Pilbarit.* — S. auf S. 76. — Wahrscheinlich ein amorphes Zers.-Prod. des Thorits. GROTH u. MIELEITNER (32).

F. *Thorium-Blei-Zinn-Antimon.* — Lagermetallen aus wesentlich Pb, Sn, Sb können 0.5 bis 5% Th (allein oder mit Bi, Cd und Hg) zugefügt werden. TH. GOLDSCHMIDT A.-G. (*Engl. P.* 186058, 12. 9. 1922).

Thorium und Eisen.

A. *Thoriumeisen.* — Mit Th legiertes Fe ist Katalysator bei der Oxydation des NH_3 zu HNO_3. E. B. MAXTED (*J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 781).

B. *Durch Thoriumnitrat peptisiertes Ferrihydroxyd.* — Es folgt der 3. Absatz von S. 188.

C. *Thoriumferrocyanid.* $ThFe(CN)_6,4H_2O$. — Ergänze den Abschnitt B. auf S. 188 an entsprechenden Stellen durch: — Durch $K_4Fe(CN)_6$ aus neutralen Th-

Lsgg. Berzelius (*Pogg.* **16**, (1829) 406). — Weißes schweres Pulver; unl. in W.; l. in Säuren. KOH scheidet $Th(OH)_4$ ab. Berzelius. — Geeignet zum Nachweis von $[Fe(CN)_6]''''$; 1 T. $K_4Fe(CN)_6,3H_2O$ in 500000 W. durch Trübung der schwach essig- oder salzsauren Lsg. durch 10 %ig. $Th(NO_3)_4$-Lsg. Ph. E. Browning u. H. E. Palmer (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **23**, (1907) 448; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 316).

Thorium und Nickel.

A. *Thoriumnickel.* Th_2Ni. — Zu S. 188, Z. 4 im 3. Absatz v. u. — Bei der Darst. wird $ThCl_4$ allein benutzt. Chauvenet (Ia, 427).

Zu S. 188, Z. 1 v. u. im 3. Absatz v. u. — Ni wird sehr schwierig aufgenommen. Chauvenet (Ia, 428).

Zu S. 188, Ende des vorletzten Absatzes. — Gef. 88.57 % Th, 11.32 Ni (ber. 88.72, 11.28). Chauvenet (Ia, 427).

Auf S. 189 lies nach dem 1. Absatz:

C. *Thorium, Nickel und Kohlenstoff.* — C-haltiges Th-Ni entsteht wohl bei der B. von CH_4 und H_2O aus CO_2 und H an Ni-Katalysatoren, die als Beschleuniger Th enthalten. W. W. Russell u. H. St. Taylor (*J. Phys. Chem.* **29**, (1925) 1325).

Thorium und Kobalt.

A. *Thorium, Kobalt und Sauerstoff.* — CoO reagiert mit ThO_2 bei 1100° bis 1300° nicht. J. A. Hedvall (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 318).

B. *Kobaltothoriumnitrat.* — Es folgt der 2. Absatz von S. 189.

C. *Kobaltiamminthoriumsulfat.* — Luteokobaltisulfat liefert mit $Th(SO_4)_2$ einen gelben unl. kristsch. Nd. W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 564).

Thorium und Kupfer.

A. *Durch Thoriumnitrat peptisiertes Kupfer(2)-hydroxyd.* — Siehe S. 189.

B. *Kupfer(1)-thoriumthiosulfat.* $Cu_2Th(S_2O_3)_2,30H_2O$. — Wie die Zr-Verb. [S. 783]. — Gef. 10.98 % Cu, 18.10 Th, 27.19 S_2O_3, 43.18 H_2O (ber. 10.26, 18.80, 27.20, 43.73). Canneri u. Fernandes (452).

Thorium und Silber.

A. *Silberthoriumnitrat.* — Siehe S. 189.

B. *Silberthoriummolybdat.* $Ag_8Th(Mo_2O_7)_6$. — Aus schwach salpetersauren Lsgg. von $(NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6$, $(NH_4)_6H_2Th(Mo_2O_7)_6$ oder der Na-Verbb. durch $AgNO_3$. Trocknen bei 120°. — Weißer pulvriger Nd. Etwas l. in HNO_3, so gut wie unl. in Ggw. von überschüssigem $AgNO_3$. — Gef. 29.1 % Ag, 8.78 ThO_2 (ber. 29.56, 9.05). G. A. Barbieri (*Atti dei Linc.* [5] **22**, (1913) I, 786).

Auf S. 189 füge hinter „Thorium und Silber“ ein:

Thorium und Gold.

Thoriumgoldpurpur. — Aus kolloiden Lsgg. von Au und $Th(OH)_4$. 1.4 mg Au werden durch 2.5 mg ThO_2 unter schnellem Absetzen völlig gefällt. W. Biltz (*Ber.* **37**, (1904) 1105); H. R. Kruyt u. H. G. van Arkel-Adriani (*Akad. Amst.* **27**, (1919) 658; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **39**, (1920) 609).

Thorium und Platin.

E. *Platinthoriumoxalate.* — Die Angaben im 2. und 3. Absatz auf S. 191 ergänze durch folgende nach H. G. SÖDERBAUM (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **42,** (1885) Nr. **10,** 38):

a) $PtTh(C_2O_4)_3,6H_2O$. — Wird schnell dunkelbraun. — Gef. 29.68 % Th, 24.00 Pt, 13.09 H_2O (ber. 29.22, 24.34, 13.48).

b) $Pt_2Th(C_2O_4)_4,18H_2O$. — Gef. 18.16 % Th, 29.81 Pt, 19.03 H_2O (ber. 18.00, 30.00, 19.38).

Nach dem 3. Absatz auf S. 191 füge ein:

F. *Thorium, Platin und Wolfram.* — W-Pulver, dem 1 % Th und 0.05 % Pt oder ein anderes Pt-Metall zugesetzt sind, sintert leichter als W beim Durchgang des el. Stroms und gibt ein festeres und duktileres Metall. H. KAISER für WOLFRAM-LAMPEN-A.-G. (*Am. P.* 1167827; *Met. Chem. Engng.* **14,** (1916) 283).

Thorium und Zirkonium.

A. *Thoriumzirkonat.* $ThZrO_4$. — Während die Längenausdehnung von ZrO_2 und ThO_2 für sich mit steigender Temp. gleichmäßig zunimmt, hat die des mol. Gemenges bei etwa 637° ein Maximum (etwa 43 Mikron/cm) und sinkt dann (auf etwa 8 Mikron bei 920°). Entsprechend gibt die Abkühlungskurve bei etwa 739° ein Minimum (etwa —10), darauf ein Ansteigen bis etwa 377° (etwa 20 Mikron) und dann ein (zunächst nur langsames) Fallen. Der daraus gezogene Schluß, daß ein Verb. vorliegt, wird dadurch gestützt, daß die homogene M. viel zäher als ZrO_2 und ThO_2 ist und aus mkr. Kristallen (neben sehr wenig amorpher M.) besteht. G. E. MERRITT (*Trans. Am. Electrochem. Soc., Advance Copy* **1926,** 289, 291).

B. *Zirkoniumthoriumsilikat (?).* — *Tachyaphaltit.* — Vgl. S. 77. — Ist ein zers. und dadurch H_2O-haltig gewordener Zirkon. GROTH u. MIELEITNER (32). — Der aus Frederiksvärn, D. 3.6, enthält 38.96 % ZrO_2, 12.32 Th, 34.58 SiO_2, 8.49 H_2O; außerdem 1.85 Al_2O_3, 3.72 Fe_2O_3; Summe 99.92. N. J. BERLIN (*Pogg.* **88,** (1853) 162).

C. *Thorium, Zirkonium, Eisen, Titan, Calcium.* a) *Allein.* $(Ca,Fe)(Ti,Zr,Th)_2O_5$. — *Zirkelit.* — Das Mineral hat im wesentlichen die Formel, G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **11,** (1895/97) 180; *N. Jahrb. Miner.* **1898,** II, 196; *Z. Kryst.* **31,** (1899) 187), GROTH u. MIELEITNER (116); ist $Ca(Ti,Si)O_5$, in dem Si durch Zr und Th ersetzt ist, O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **63,** (1909) 340); entspricht keiner bestimmten Formel. Bei dem von Ceylon lassen sich drei Arten: reich an Th und arm an U, ärmer an Th und reicher an U, fast frei von Th und reich an U unterscheiden. G. S. BLAKE u. G. F. H. SMITH (*Miner. Mag.* **16,** (1913) 309; *N. Jahrb. Miner.* **1914,** II, 189).

Im zers. Magnetit-Pyroxenit von Jacupiranga (São Paŏlo, Brasilien). Reguläre Oktaeder, nach einer Fläche taflig und nach dieser durch polysynthetische Zwillings-B. gestreift; auch spinellartige Zwillinge und komplizierte Vierlinge. Bruch ausgezeichnet muschlig. $D.^{18}$ 4.708. E. HUSSAK u. G. T. PRIOR (*Miner. Mag.* **11,** (1895/97) 80; *Z. Kryst.* **28,** (1897) 212). $D.^{17}$ 4.741. PRIOR. Härte über 5. Schwarz; in dünnen Splittern dunkelbraun durchscheinend; Strich bräunlichschwarz. Isotrop. Im Kolben unverändert. Vor dem Lötrohr schwer an den Kanten schmelzbar. Unl. in Säuren. Schm. $KHSO_4$ zers. HUSSAK u. PRIOR. — Auf Ceylon bei Walaweduwa sechsseitige Prismen mit Basis und kleine unregelmäßige Körner, D. 4.72 bis 5.22; bei Sabaragamuwa größere Körner und verschiedenartige Kristalle, D. 4.3 bis 4.6, Härte 5.5 bis 6, von muschligem Bruch, mit Halbmetall- bis Fettglanz. Hexagonal a : c = 1 : 1.1647. Prismen oder Tafeln. Bräunlichschwarz, in dünnen Splittern gelblichbraun; isotrop. Zerknistert vor dem Lötrohr. 1 g der an Th reichen Art gibt 6.7 ccm Gas ab mit 10.2 % H, 14.7 He, 34.9 N, 40.2 CO_2. Der Gehalt an He (etwa 1/10 von dem im Thorianit) entspricht ungefähr dem an U. H_2SO_4 und HFl schließen leicht auf. HCl löst langsam. BLAKE u. SMITH. — S. a. S. 55, 80, 806.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
CaO	11.61	10.79		6.87	6.78	8.55	9.35	8.18
U_3O_8		1.40 [2])		1.06	0.65	4.66	2.08	14.31
FeO	6.64	7.72		4.07	4.42	4.72	4.65	3.73
TiO_2	30.89	14.95		29.50	30.95	36.26	36.06	34.87
ZrO_2	48.90	52.89		30.73	32.56	34.19	32.64	35.27
ThO_2		7.31	20.17	20.44	18.78	8.33	8.51	0.32
MgO	0.49	0.22		2.34	3.04	1.33	1.08	1.96
$(La,Ce,Di)_2O_3$		2.52	3.61	2.68	1.40 }	0.32	0.83	
Y_2O_3		0.21 (?)	0.92	1.08	0.40 }			
H_2O	1.02 [1])	1.02 [1])		0.46	1.05	1.70	1.74	1.68
Summe	99.55	99.03		99.64 [3])	100.03	100.06	99.20 [4])	100.67 [5])

[1]) Glühverlust. — [2]) Als UO_2 angegeben. — [3]) Mit 0.03 MnO und 0.38 PbO. — [4]) Mit 2.26 Al_2O_3. — [5]) Mit 0.44 PbO.

1. Aus Jacupiranga, São Paulo, Brasilien, D.[18] 4.708. HUSSAK u. PRIOR. — 2. Ebendaher. D. 4.708 bis 4.741. PRIOR. — 3. bis 5. Aus Walaweduwa. BLAKE u. SMITH. — 3. D. 5.2. In den 3.61 % 1.44 Ce_2O_2 + 2.17 $(La.Di)_2O_3$. — 4. D. 5.0 bis 5.1. — 5. D. 4.72. — 6. bis 8. Aus Sabaragamuwa. BLAKE u. SMITH. — 6. D. 4.47. — 7. D. 4.32. — 8. D. 4.40.

b) *Mit Uran.* — Manche Arten *Zirkelit* enthalten bemerkenswerte Mengen U. Mit wachsendem Gehalt daran nimmt der an Th ab. BLAKE u. SMITH.

Thorium und Hafnium.

Zirkoniumhafniumthoriumsilikat. $(Zr,Hf,Th)SiO_4$. — *Alvit* von Kragerö [S. 765.] V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Norsk geol.* **7**, (1923) 61).

NIOB UND TANTAL.

Gemeinsames.

B. Vorkommen. — Den Abschnitt auf S. 193 bis 197 gliedere folgendermaßen:

a) *Allgemeinere Angaben.* — Hierzu S. 193, letzter Absatz bis S. 194, Z. 3 v. o. und: — Geochem. Verteilung wie bei Zr [S. 648]. GOLDSCHMIDT. Nb ist ausgesprochen lithopil; auch Ta, da das sog. *gediegene* vom Ural TaC ist und nicht als natürliches Mineral vorkommt. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **4**, 19; *Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **8**, 45). Charakteristisch für den Mineralbestand pegmatitischer Gänge und anderer Prodd. magmatischer Mutterlaugen. V. M. GOLDSCHMIDT (G. GERLANDS *Beitr. z. Geophysik* **15**, (1926) 48). Niobit im hydrothermalen (zweiten) Zeitabschnitt gebildet. K. K. LANDES (*Am. Miner.* **10**, (1925) 355; *C.-B.* **1926**, I, 1522). Im Samarskit sind Nb, Ta und He aus den beiden im periodischen System sich an Mn anschließenden Elementen entstanden. F. v. OEFELE (*Pharm. C.-H.* **57**, (1916) 83). Tantalite und Niobite in Pegmatiten Südafrikas (bei Donkeshuk, am Jagdberg, bei Rössing, Neineis, Sandamab), E. REUNING (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 455); der Vereinigten Staaten Amerikas: Black Hills bei Cañon City, Colo., bei Spruce Pine, N. Carol., nahe Amelia, Va., CH. L. HENNING (*Die Erzlagerstätten der Ver. Staat. von Nord-Amer., Stuttgart* **1911**, 246), Harney Peak. V. ZIEGLER (*Min. Sci. Press* **108**, (1914) 604, 654). — Mit Nb findet sich immer Ta in den Mineralien, fast immer Ti in merklichen Mengen. E. W. TODD (*Contrib. Canad. Miner., Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* Nr. **16**, (1923) 40; *N. Jahrb. Miner.* **1925**, I, 465). — Nach der Zus. (RO = UO_3, Fe_2O_3, CaO; Nb_2O_5 vertreten durch Ta_2O_5, TiO_2, SiO_2, UO_2) ergibt sich: — RO, $2Nb_2O_5$ mit 1 Mol. H_2O *Euxenit* von Maberley, mit $3H_2O$ *Blomstrandin*, mit $5H_2O$ *Samiresit*; — $2RO,3Nb_2O_5,3H_2O$ *Betafit*; — RO,Nb_2O_5, wasserfrei *Pyrochlor*, mit 1 Mol. H_2O *Hatchettolith*, mit $2H_2O$ *Ellsworthit*, mit $3H_2O$ *Ampangabeit*. T. L. WALKER u. A. L. PARSONS (*Contrib. Canad. Miner.* **1923**; *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* Nr. **16**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 279). — Dem *Samarskit* ähnlich sind: *Ampangabeit* [unter Ta, Nb, Fe (S. 332)], *Annerödit* [unter Y, Nb, U], *Hjelmit* [unter Ta, Nb, Ca (S. 328)], *Loranskit* [unter Y, Ta, Zr], *Nohlit* [unter Y, Nb, U], *Plumboniobit* [unter Y, Nb, Pb, U], *Vietinghofit* [unter Y, Nb, Fe, U] und *Yttrotantalit* [unter Er, Y, Ta Nb].

b) *An Niob und Tantal arme Mineralien.* — Hierzu S. 194, Z. 3 v. o. bis Ende des 1. Absatzes und:

Astrophyllit. Aus El Paso County, Colorado, D. 3.375, mit 0.80% Ta_2O_5, G. A. KÖNIG (*Z. Kryst.* **1**, (1878) 425); aus St. Peter's Dome, Pike's Peak, Col., mit 0.34. L. G. EAKINS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **42**, (1891) 35; *Z. Kryst.* **22**, (1894) 559).

Biotit, umgewandelter des Pegmatits von Ytterby mit 1.36% $(Nb,Ta)_2O_5$. I. NORDENSKIÖLD (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **9**, (1910) 183; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 407).

Blomstrandin [s. a. unter c)] von Miask enthält 1.30% Ta_2O_5. O. HAUSER u. H. HERZFELD (*C.-B. Miner.* **1910**, 756).

Dysanalit vom Kaiserstuhl enthält spektroskopisch nachweisbares Niobium, G. MEYER (*Ber. Ges. Freiburg* **20**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, I, 184). 4.86% Nb_2O_5 in dem von Vogtsburg, der in der Hauptmenge Perowskit ($CaTiO_3$) ist. O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 237). [Über andere s. unter c).]

Eukolit [vgl. S. 769] aus Barkevik, D. 3.007, weist 2.35% Ta_2O_5 auf, A. DAMOUR (*Compt. rend.* **43**, (1857) 1197): aus Skudesundsskjär bei Barkevik, D. 3.104, 3.52 Nb_2O_5. P. T. CLEVE bei W. C. BRÖGGER (*Z. Kryst.* **16**, (1890) Spezieller Teil, 504).

Ferberit hat (spektroskopisch von EBERHARD nachgewiesen) Nb und Tantal. F. L. HESS u. W. T. SCHALLER (*U. S. Geol. Surv. Bull.* **583**; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, I, 302).

Gadolinit aus Batum weist 1.05 % Nb_2O_5 auf. G. TSCHERNIK (*J. russ. phys. Ges.* **32**, (1900) 252).

Hagatalit von Hagata, Prov. Iyo (Japan), mit 2.7 % $(Nb,Ta)_2O_5$. K. KIMURA (*Japan. J. Chem.* **2**, (1925) 81).

Hiortdahlit [s. S. 770] vom Mte. Somme, mit 1.68 % Nb_2O_5, 0.21 Ta_2O_5. G. T. PRIOR bei F. ZAMBONINI (*Miner. Mag.* **15**, (1909) 247; *N. Jahrb. Miner.* **1910**, II, 187).

Kalkowskyn, im wesentlichen Eisen(3)-titanat. Aus Serra do Itakolumy, Minas Geraes, D. 4.01, mit 1.67 $(Ta,Nb)_2O_5$. E. RIMANN (*C.-B. Miner.* [A] **1925**, 18).

Karyocerit von Aröscheeren bei Stocköe [s. unter Di, Ce, La, Th], D. 4.295, mit 3.11 % Ta_2O_5. CLEVE bei BRÖGGER (478).

Koppit vom Kaiserstuhl wie Dysanalit. MEYER.

Låvenit (dunkel, gut gereinigt) mit 4.13 % $(Nb,Ta)_2O_5$. CLEVE bei BRÖGGER (344).

Malakon [s. a. S. 766], aus Ambolotora bzw. Ambatolampikely, Madagaskar, mit 8.0 bzw. 6.60 % Nb_2O_5. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 200).

Melanocerit von der Insel Kjeö bei Barkevik [s. unter Y, Di, Ce, La, Si, Ca, Fl], D. 4.129, mit 3.65 % Ta_2O_5. CLEVE bei BRÖGGER.

Monazite [s. a. unter Di, Ce, La, P] enthalten zuweilen kleine Mengen $(Nb,Ta)_2O_5$; z. B. 4.12 % aus Carolina, G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 243); 1.16 % aus der Serra dos Aymorés, Staat Espirito Santo, Brasilien, F. FREISE (*Z. prakt. Geol.* **18**, (1910) 145); 1.10 im gereinigten Sande vom Richmond River, N. S. Wales. J. C. H. MINGAYE (*Rec. Geol. Surv. N. S. Wales.* **7**, 222; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 411).

Pilbarit [s. S. 76] aus Westaustralien weist 0.47 % Ta_2O_5 auf. E. S. SIMPSON (*Chem. N.* **102**, (1910) 283).

Pisekit, ein dem Monazit nahe stehendes Mineral aus Pisek, Böhmen, D. 4.032, enthält u. a. Nb und Ta. A. KREJČÍ (*Casopis Min. Geol. Prague* **1**, (1923) 2; *Miner. Mag.* **20** (1924) 335; *Fortschr. Miner.* **10**, (1925) 109).

Scheelit von Traversella mit 0.08 % Nb_2O_5, 0.02 (?) Ta_2O_5. G. CAROBBI (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 59; *Atti dei Linc.* [5] **32**, (1924) II, 79).

Steenstrupit aus Julianehaab, Südgrönland, mit 1 bis 1.6 % $(Nb,Ta)_2O_5$, J. C. MOBERG (*Z. Kryst.* **29**, (1898) 388); aus Agdlerkofia, Tunugdliarfik-Fjord, Südgrönland, mit 4.37 % Nb_2O_5. CH. CHRISTENSEN bei O. B. BOEGGILD (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 181; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 691).

Vesbit, ein basisches Bleikupfervanadat, enthält vielleicht Spuren. F. ZAMBONINI u. G. CAROBBI (*Atti Napoli* [2a] **17**, (1926) Nr. 10).

Wolframit aus Argentinien (5 Proben) mit 0.57 bis 1.22 % $(Nb,Ta)_2O_5$, BODENBENDER u. A. MAZZA bei R. BEDER (*Min. J.* **1915**, 688; *Bol. direcc. gen. minas, geol. hidrol.* **1916**, Nr. 12. Ser. B; *Chem. Ztg.* **41**, (1917) 614; *N. Jahrb. Miner.* **1922**, II, Ref. 261); aus Sauce (Dep. Calamuchita, Sierra von Córdoba, Argentinien) mit 1.22 % Nb_2O_5, BODENBENDER (*Z. prakt. Geol.* **2**, (1894) 409); aus Cornwall mit 0.26 $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$, vom Cave Creek, Arizona, mit 0.70 % Nb_2O_5 und 1.50 Ta_2O_5, E. T. WHERRY (*Proc. U. S. Nat. Mus.* **47**, 501; *N. Jahrb. Miner.* **1915** II, 165); aus Ivigtut (Grönland) mit 0.76 % Nb_2O_5. O. B. BÖGGILD (*Medd. Grönl.* **32**, (1905) 1; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 627).

Zinnstein aus den Greenbushes von Westaustralien mit 1.76 % Ta_2O_5. E. G. SIMPSON (*Report 12. Meeting Australas. Assoc. Adv. Sc.* **1909**, 310; *N. Jahrb. Miner.* **1911** I, 367). Aufbereitungs-Prodd. zinnführender Sande von Kelantan, Vereinigte Malaienstaaten, enthielten 2.8, 2.95, 1.90, 2.22 $(Nb,Ta)_2O_5$. (*Bull. Imp. Inst.* **11**, 243; *J. Soc. Chem. Ind.* **32**, (1913) 793).

c) *Tantalite.* — S. 194, Analysen 1 bis 9 und anschließend:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Nb_2O_5	6.23	6.24	3.57	8.78	31.80	31.31	29.78	24.40	25.01
Ta_2O_5	78.20	78.35	82.23	71.37	52.14	52.49	53.28	57.60	56.82
SnO_2	0.68	0.58	0.32	5.38	0.10	0.09	0.13	0.41	0.31
FeO	14.00	14.05	12.67	8.44	6.00	6.10	6.11	14.46	14.03
MnO	0.81	1.14	1.33	5.37	10.71	10.71	10.40	2.55	2.58
Summe	99.92	100.36	100.12	99.34	100.75	100.70	99.78	100.15	99.54

a. bis d. Aus Zinnseifen. W. P. HEADDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] **41**, (1891) 89). — a. bis c. Aus Hebert's Placer, Grissly Bear Gulch, Pennington County, Black Hills, Süd-Dakota. D. 7.773 (a.), 7.789 (b.), 8.200 (c.). — d. Aus Coosa County, Alabama. — e. bis i. Von HEADDEN zu den Columbiten gezählt. — e. bis g. Auf primärer Lagerstätte in granitischen Gesteinen der Black Hills, Süd-Dakota. Etta-Grube. D. 6.707 (e. u. f.), 6.750 (g.). HEADDEN. — h. und i. Aus Zinnseifen des Nigger Hill-Gebiets, Yolo-Grube. D. 6.592. Summe einschließlich 0.73 (h.) und 0.79 (i) CaO. HEADDEN.

	k.	l.	m.	n.	o.	p.	q.	r.	s.	t.	u.
Nb_2O_5	11.15	2.50	8.63	5.49	6.97	5.56	4.32	3.69	1.97	15.11	4.47
Ta_2O_5	68.15	80.61	69.55	76.08	77.24	78.28	79.50	81.40	83.57	68.65	79.81
SnO_2	1.65	1.51	5.29	0.22	1.18	0.28	0.32	0.12	0.10	0.48 }	0.67
WO_3	1.29	0.13								Spur	
TiO_2	Spur	0.71	1.50	2.84	0.81	1.33	0.92	0.58	Spur	0.40	
FeO	15.32	10.89	10.84	14.16	13.60	13.35	13.42	12.55	13.28	1.63	1.17
MnO	2.61	3.78	4.19	1.21	1.02	1.22	1.56	1.73	1.19	14.15	13.88
MgO		0.19								0.15	
Glühverl.		0.14								0.07	0.16
Summe	100.69	100.48	100.00	100.00	100.82	100.62	100.04	100.07	100.10	100.64	100.33

k. Aus Nord-Carolina. D.[14] 7.314. Summe einschließlich 0.03 GeO_2. K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1894) 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 335). — l. Aus Greenbushes, West-Australien. D. 7.74. Summe einschließlich 0.02 NiO. E. S. SIMPSON (*Rep. Austral. Assoc. Adv. Sci.* **11**, (1907) 453). — m. bis s. Aus der Old Mike-Glimmergrube, Minnehaha Gulch, Custer Co., Süd-Dakota. Summe m. nach Abzug von 1.52, n. von 1.56% Zinnstein. SnO_2 mit WO_3 in Spuren. W. P. HEADDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] **3**, (1922) 296 [II]). — D.[4] (Fe : Ta) bei — m. 6.954 (1 : 2.06), — n. 7.019 (1 : 1.96), — o. 7.180 (1 : 1.95), — p. 7.468 (1 : 2.05), — q. 7.794 (1 : 2.02), — r. 7.878 (1 : 2.03), — s. 7.975 (1 : 1.99). — t. und u. *Manganotantalite.* — t. Von dem Wodgina-Zinnfeld, Cooglegong, Westaustralien. D. 7.03. Auch mit CaO und NiO in Spuren. SIMPSON (449); auch bei A. G. MAITLAND (*Bull. Geol. Surv. Western Australia* **23**, 65; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 314). — u. Aus Sanarka, Ural. D. 7.301. Summe einschließlich 0.17 CaO. C. W. BLOMSTRAND bei A. ARZRUNI (*Verh. russ. miner. Ges.* **23**, (1887) 188).

Zu S. 194 vorletzter Absatz. — Aus Deutsch-Südwestafrika, D. 7.85., mit 82.23% Ta_2O_5, 3.57 Nb_2O_5, 12.67 Lepidolithschliech, 1.33 Sn, 0.32 Quarz und Feldspat. (*Metall.*; *Z. angew. Chem.* **30**, (1917) II, 390; *Chem. Ztg.* **42**, (1918) 64). — *Stibiotantalit* s. unter Ta, Nb und Sb. — *Yttrotantalit* aus dem Ratnapura-Bezirk (Ceylon) mit 14.96% Nb_2O_5, 49.58 Ta_2O_5. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1913**, 721). Über gelben und schwarzen [brauner ist Fergusonit] s. a. unter Er, Y, Ta, Nb.

d) *Columbite* und *Niobite.* — Analysen 10. bis 29. auf S. 194 unten bis S. 195, 4. Absatz v. u. und anschließend:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g¹.	g².
Nb_2O_5 }	80.82	80.06	79.61	68.99	31.40	65.17	76.26	76.64
Ta_2O_5 }				9.22	53.41	13.35	0.83	0.83
SnO_2 }	1.02	1.21		1.61	Spur	0.23	0.16	nicht best.
WO_3 }							Spur	
FeO	8.73	14.14	14.14	16.80	5.07	9.84	7.65	6.95
MnO	8.60	5.21	4.61	3.65	8.05	8.98	11.29	10.25
MgO					0.20	Spur	0.07	0.25
CaO					1.27	1.17	0.66	0.56
Glühverl.			0.50				0.33	nicht best.
Summe	99.17	100.62	98.96	100.27	100.22	98.74	100.22	

a. Aus Mitchell Co., Nord-Carol. Im Feldspat eines sehr grobkörnigen Granits. Derb. D. 5.562. Mit CuO in Spuren. J. L. SMITH (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **13**, (1877) 359). — b. Aus Burnsville, Yancey Co., Nord-Carol. Kristalle. D. 5.485. SMITH. Der aus Ray's Glimmer-Grube wurde früher für Aeschynit gehalten. W. E. HIDDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **24**, (1882) 373). — c. Aus El Paso Co., Col. Im Amazonenstein. D. 5.15. SMITH. — d. Aus Standish, Maine. D. 5.65. O. D. ALLEN bei DANA (*Miner., App. III*, **1882**, 30). — e. Aus Amelia Co., Virg. D. 6.48. Härte 5.5. Summe einschließlich 0.82 Y_2O_3(?). Außerdem gef. 84.81 $(Nb,Ta)_2O_5$ + Spur SnO_2. F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **4**, (1882) 138). —

f. Aus Craveggia, Piemont. D. 5.68. A. Cossa (*Atti dei Linc.* [4] **3**, (1887) 111). — g. Vom Mineral Hill, Middletown, Delaware County, Pa. Braunschwarze bis rotbraune, schwach metall- bis harzglänzende kristallinische M. von fast muschligem Bruch, im Innern eisenschwarz. D. der schwärzesten und am wenigsten glänzenden Hauptanteile 5.262 und 5.292. g.[1] reinste, g.[2] unreine Anteile. Summe einschließlich bei g.[1]: 0.18 UO_3, 0.67 ZrO_2, 0.34 Ce_2O_3, 1.78 Y_2O_3; bei g.[2]: 0.18 UO_3, 0.62 ZrO_2, 0.48 Ce_2O_3, 3.00 Y_2O_3. F. A. Genth (*Proc. Acad. Philad.* **1889**, 51).

	h.	i.	k.	l.	m.	n.	o.	p.	q.	r.	s.
Nb_2O_5	54.09	47.05	40.37	35.11	40.28	57.32	61.72	41.69	73.45	60.52	70.98
Ta_2O_5	18.20	34.04	41.14	47.11	42.09	23.43	18.93	40.19	2.74	19.71	9.27
SnO_2	0.10	0.30	0.13	0.35	0.19	0.09	0.25	0.11	0.21	0.09	0.17
TiO_2											
FeO	11.21	11.15	8.28	8.37	6.70	6.29	11.21	9.88	11.32	12.64	12.21
MnO	7.07	7.80	9.09	9.26	11.23	13.55	8.67	8.70	9.70	7.51	7.30
Summe	100.88	100.33	99.89	100.20	100.49	100.68	100.79	100.67	99.17	100.47	100.73

	t.	u.	v.	w.	x.	y.	z.	aa.	bb.	cc.
Nb_2O_5	68.00	67.20	63.90	34.60	27.22	28.81	66.60	55.79	75.75 (Nb₂O₅ + Ta₂O₅)	63.08
Ta_2O_5	9.88	10.10	13.74	46.02	53.47	53.67	1.74	15.21		14.48
SnO_2	0.88	0.96	0.54	0.38	0.44	0.38		0.56	0.92	0.22
TiO_2	0.53	0.92	0.80	1.52	1.30	1.63	5.22	5.19		1.47
FeO	5.45	5.96	5.92	13.32	11.91	12.00	8.61	10.90	11.14	10.46
MnO	14.79	15.08	14.95	4.31	5.66	5.20	9.06	10.24	10.22	10.44
Summe	99.53	100.22	99.85	100.15	100.00	100.69	100.01	100.14	100.00	100.49

h. bis o. Von primärer Lagerstätte in granitischen Gesteinen der Black Hills, Süd-Dakota. [Die Analysen sind aus einer größeren Zahl im Original mitgeteilter ausgewählt.] Headden. — h. bis l. Von der Ettah-Grube, D. 5.890 (h.), 6.181 (i.), 6.376 (k.), 6.612 (l.). Summe bei h. einschließlich 0.21 CaO, bei k. einschließlich 0.78 CaO und 0.10 MgO. — m. Von der Peerless-Grube. D. 6.445. — n. Von der Bob Ingersoll-Grube. Bruchstücke einer etwa 800 kg schweren M. D. 5.901. — o. Von der Sarah-Grube. D. 5.804. — p. Aus Zinnseifen von Mallory Gulch, Nigger Hill-Gebiet. Etwas zers. HCl zieht CaO, MgO und Fe_2O_3 aus. D. 6.232. Headden. — q. Dünne Platten vom Turkey Creek bei Morrison, Colorado. D. 5.383. Summe einschließlich 0.61 CaO und 1.14 WO_3. Headden. — r. Aus Haddam, Connecticut. D. 5.780. Mit Spur CaO. Headden. — s. Aus Mitchell Co., Nord-Carol. Summe einschließlich 0.80 CaO. Headden. — t. bis v. aus der Old Mike-Glimmergrube, Minnehaha Gulch, Custer Co., Süd-Dakota. — w. aus Harney City, Pennington Co. — x. und y. aus Tin Mountain, Custer Co. SnO_2 mit bis zur Hälfte WO_3. Summe x. nach Abzug von 0.48% CaO. Headden (II, 298). — D.[4] (Fe : Nb) bei — t. 5.201 (1 : 1.99), — u. 5.421 (1 : 1.92), — v. 5.496 (1 : 1.91), — w. 6.444 (1 : 1.92), — x. 6.725 (1 : 1.91), — y. 6.845 (1 : 1.98). — z. Aus Hybla, Ont., D. 5.147, im Dünnschliff Rutil nachweisbar; Summe mit andern Bestandteilen. T. L. Walker u. A. L. Parsons (*Univ. Toronto Stud., Geol. Ser.* **1923**, Nr. **16**, 29; *Z. Kryst.* **61**, (1925) 353). — aa. Aus Lyndoch Township, Ont., D. 5.431; halbkugelige radiale M. M., wenig gelbliches Mineral beigemengt. Summe mit 0.15 CaO, 0.82 seltenen Erden, 1.28 SiO_2. Walker u. Parsons. — bb. Ebendaher. Summe mit 0.03 CuO, $2(Ce,Di,Y)_2O_3$. L. Goodwin u. W. G. Miller (*J. Fed. Canada Min. Inst.* **3**, (1898) 151; *Rep. Bur. Min. Toronto* **7**, (1898) 234; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 226). — cc. Aus der Lavers-Grube, New Ross, Lunenburg Co., Neu Schottl., D. 5.613. Summe mit 0.34 SiO_2. Walker u. Parsons.

	dd.	ee.	ff.	gg.	hh.	ii.
Nb_2O_5	49.56	62.64	57.95	68.94	65.49	56.48
Ta_2O_5	23.97	16.25	22.19	10.00	13.89	22.12
SnO_2	2.17	0.41	0.49	0.38	0.22	0.11
WO_3	0.96	1.01	Spur			0.45
$Ti(Si)O_2$	0.77				(0.10) 0.66*	
FeO	9.86	13.06	10.81	15.99	5.59	8.07
MnO	11.98	6.11	7.06	3.56	14.12	12.45
MgO		ZrO_2 0.48	0.26	Al_2O_3 0.36		
CaO		H_2O 0.34	1.13	H_2O 0.90	0.15	
Summe	99.29	100.30	99.89	100.13	100.22	99.83

	kk.	ll.	mm.	nn.	oo.	pp.	qq.
Nb_2O_5	72.37	60.59	64.60	63.77	62.71	47.22	45.66
Ta_2O_5	5.26	17.86	12.60	11.33	12.42	34.27	35.53
SnO_2	0.67		0.40	0.45	0.41	0.32	0.38
WO_3					2.28		
$Ti(Si)O_2$		(0.28)		1.90	1.95		
FeO	15.04	14.82	15.00	11.38	11.02	1.89	2.29
MnO	5.97	4.73	7.30	8.79	8.24	16.25	16.25
MgO		0.54		Spur**	0.11		
CaO	0.58			2.02***	Spur		
Summe	99.89	99.93	99.90	99.64	99.23	99.98	100.00

* TiO_2. ** Al_2O_3. *** U_3O_8.

dd. Aus Finnland. D.[14] 6.211. Summe einschließlich 0.02 GeO_2. K. VON CHRUSTSCHOFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **31**, (1894) 412; *Z. Kryst.* **26**, (1896) 335). — ee. Aus dem Isergebirge, D. 5.74, Kristalle. Andere mit 62.25 Nb_2O_5, 16.31 Ta_2O_5, 13.22 FeO, 5.70 MnO_2; abgerundete Körner (im Gemisch mit Iserin) mit 61.98 Nb_2O_5, 17.12 Ta_2O_5. J. V. JANOVSKY (*Ber.* **13**, (1880) 140). — ff. Aus Yamanó bei Makabe, Prov. Hitashi, Japan. TAMURA bei T. WADA (*Miner. Jap.* **1904**, 83; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 288). — gg. Aus Ishikawa, Prov. Iwaki, Japan, Glänzende Kristalle, D. 5.59, Härte 5 bis 6. Y. SHIBATA u. K. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 166). — hh. Aus Hazaribagh, Bengalen, D. 5.563. WALKER u. PARSONS. — ii. Aus Cañon City, Col., D. 5,661. Summe einschließlich 0.15 H_2O. W. P. HEADDEN (*Proc. Col. Sci. Soc.* 8, (1905) 57). — kk. Aus Ånneröd, Norwegen. D. 5.32. C. W. BLOMSTRAND bei W. C. BRÖGGER (*Miner. südnorw. Granitpegm., Kristiania* **1906**, 64). — ll. Aus Brasilien. D. 5.65. Summe einschließlich 1.11 Glühverlust. Ti, W, Sn, Zr fehlen. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1132). — mm. Kristalle aus dem Pegmatit von Ampangabé und Umgegend auf Madagaskar. D. 5.52. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (41912) 18). Analyse von PISANI. Schwarze große Kristalle aus Ambatofotsikely, Madagaskar. D. 5.10 bis 5.46, enthalten wohl weniger Ta_2O_5. LACROIX (198). — nn. Aus Ambatofotsikely, Madagaskar. D. 5.2726. Die 1.90 TiO_2 einschließlich 0.40 SiO_2. L. DUPARC, R. SABOT u. M. WUNDER (*Bull. soc. franç. minér.* **36**, (1913) 5). — oo. Aus Madagaskar. Fast schwarz. D. 5.378. Summe mit 0.09 $(K,Na)_2O$. G. TSCHERNIK (*Bull. soc. franç. minér.* **49**, (1926) 127). pp. und pq. *Manganocolumbit.* [S. a. die Analysen m., n., dd., ii.] Vom Advance Claim am Elk Creek, Pennington Co,, Süd-Dakota. Prismatische kleine Kristalle. D. 6.170 (pp.). HEADDEN. — Ein Mineral aus Wodgina, Australien, enthält 55% Nb_2O_5 u. 23% Ta_2O_5. E. S. SIMPSON (*Chem. N.* **99**, (1909) 49).

e) *Andere Mineralien mit viel Niob und Tantal.* — S. 195, 3. Absatz v. u. bis S. 197, 2. Absatz v. o. und:

Adelpholith. — Wahrscheinlich wasserhaltiges Zers.-Prod. eines Nb-reichen Mossits. P. GROTH u. K. MIELEITNER (*Miner. Tab., München-Berlin* **1921**, 65). Wahrscheinlich Manganeisen (3 oder 2)-niobattantalat. Im Tammela-Kirchspiel bei Torro braungelb, braun bis schwarz, von weißem oder gelblichweißem Strich und muscheligem Bruch. Fettglänzend. Tetragonal. Härte 3.5 bis 4.5. D. 3.8. Gef. 9.7% H_2O. A. NORDENSKIÖLD (*Beskrifning öfver de i Finland funna Mineralier* usw.; *Gött. gel. Anz.* **1857**, 1593; *N. Jahrb. Min.* **1858**, 312).

Aeschynit. — Analyse 48 auf S. 196; weitere unter Ce, Nb, Th, Ti.

Albit. — Siehe S. 330.

Ampangabeit. — Siehe S. 332 und Nachtrag.

Annerödit. — S. a. unter Ce, Ta; Y, Nb, U. — Aus Borneo mit etwa 50% $(Nb,Ta)_2O_5$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 607).

Arrhenit. — S. a. Er, Y, Ta, Si. — Aus Grönland mit 54.8 $(Nb,Ta)_2O_5$, G. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **16**, (1894) 336); Ytterby mit 21.28% Ta_2O_5 und 2.67 Nb_2O_5. N. ENGSTRÖM (*Unders. af några mineral, Dissert., Uppsala* **1877**; *Z. Kryst.* **3**, (1879) 201).

Betafit. — S. a. Nb, U, TiO_2. — Aus Madagaskar mit 34.80% Nb_2O_5. PISANI bei A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040 [II]).

Blomstrandin. — S. a. S. 329 und Nachtrag, sowie Y, Nb, Th, Ti und Er, Y. — Aus Madagaskar mit 34.80% Nb_2O_5 (Ambolotara), PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **33**, (1910) 321 [I]); 23.30 Nb_2O_5, 28.50 Ta_2O_5 (Tongafeno), PISANI bei LACROIX (II); Schweden

mit 49.76 $(Nb,Ta)_2O_5$, G. LINDSTRÖM (*Geol. Fören.* 2, (1874) 162); Ural, D. 4.681, mit 32.35 Nb_2O_5. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 949); Wolhynien (nicht homogen) mit 18.1 Nb_2O_5, > 1 Ta_2O_5. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1922**, 495 [IV]).

Chalkolamprit. — S. a. S. 268. — Aus Nasarsuk, Tunugdliarfik-Fjord, Süd-Grönland, mit 59.65 % $(Nb,Ta)_2O_5$. MAUZELIUS.

Dysanalyt. — S. a. Nb, Ti; Ce, Nb, Fe, Ti, Ca, Na. — Aus Ceylon mit 22.32 % Nb_2O_5, G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 41); von Vogtsburg im Kaiserstuhl mit 16.12 (25.99) % Nb_2O_5. E. HUGEL (*Über den Dysanalyt von Vogtsburg, Dissert., Freiburg* **1912**; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, I, 208); W. MEIGEN u. E. HUGEL (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 242).

Ellsworthit. — S. a. S. 329 Nachtrag. — Aus Haliburon Co., Ont., D. 3.70, mit 23.44 % Nb_2O_5, 9.97 Ta_2O_5. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **12**, (1926) 48); Monteagle Township, Hastings Co., D. 3.608 (3.758), mit 34.22 (34.27) % Nb_2O_5, 4.32 (4.27) Ta_2O_5. E. W. TODD bei T. L. WALKER u. A. L. PARSONS (*Contrib. Canad. Miner.* **1923**; *Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* Nr. **16**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 278).

Endeiolith. — S. a. unter Nb, Si, Ca im Nachtrag. — Aus Nasarsuk im Tunugdliarfik-Fjord, Süd-Grönland, mit 59.93 % Nb_2O_5. MAUZELIUS.

Epistolit. — Siehe S. 268 und 908.

Euxenit und *Euxenit-Polykras.* — S. Analysen 44. bis 46. auf S. 196. — Näheres unter Er, Y, Nb, U, Ti. — Aus Ontario, South Sherbrooke Township, D. 4.99 mit 12.73 % Nb_2O_5 und 13.89 Ta_2O_5, W. G. MILLER u. C. W. KNIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **44**, (1917) 243); Mattawan Township, Nipissing-Bezirk, D.[21] 4.92, mit 18.49 Nb_2O_5, 12.12 Ta_2O_5, H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **11**, (1926) 329; *C.-B.* **1927**, I, 1281); aus Wolhynien (nicht homogen) mit 24.5 % Nb_2O_5, 5.4 Ta_2O_5. TSCHERNIK (IV).

Fergusonit. — S. Analysen 36. bis 41. auf S. 195, 196; auch Er, Y, Ta, Nb. — Aus Ceylon, Ratnapura-Bezirk, mit 44.15 % Nb_2O_5, 5.48 Ta_2O_5, G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1915**, 127); Japan, Naëgi (Mino-Provinz), D. 5.8, mit 43.77 $(Nb,Ta)_2O_5$, Y. SHIBATA u. K. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 165); Madagaskar mit 50.10 % Nb_2O_5, A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 312) [I] 1), nahe Kitsamby, D. 4.98, mit 34.79 Nb_2O_5, 17.03 Ta_2O_5, F. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 130); Ural mit 47.12 Nb_2O_5, 5.10 (?) Ta_2O_5. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1921**, 419 [III]).

Hatchettolith. — Siehe S. 329. — Ein ihm nahe stehendes Mineral aus Maharitra bei Antsirabe, Madagaskar, D. 3.95, enthält 56.51 % $(Nb,Ta)_2O_5 + TiO_2$. URBAIN bei LACROIX (I, 218).

Hjelmit. — Siehe S. 328. — S. a. Orthithjelmit.

Ilmenorutil. — S. a. S. 332 und Nachtrag. — Aus Norwegen (Iveland) mit 32.15 % Nb_2O_5, G. F. PRIOR (*Miner. Mag.* **12**, (1898) 100); Ural mit 17.85 Nb_2O_5, 0.37 Ta_2O_5, TSCHERNIK (III), Ilmengebirge mit 21.73 Nb_2O_5. PRIOR.

Ishikawait. — Aus Ishikawa, Prov. Iwaki, D. 6.4, mit 36.80 % Nb_2O_5, 15.00 Ta_2O_5. SHIBATA u. KIMURA.

Ixiolit, richtiger *Ixionolith.* — S. a. S. 332 und Nachträge. — Aus Australien, Wodgina, D. 7.36 mit 7.63 % Nb_2O_5, 70.49 Ta_2O_5, E. S. SIMPSON (*Rep. Austr. Assoc. Adv. Sci.* **12**, (1909) 314); Finnland, Skogböle, D. 7.232, mit 19.24 Nb_2O_5, 63.58 Ta_2O_5. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 164.).

Koppit. — S. unter Di, Ce, La Ta, Nb.

Låvenit. — Siehe S. 333.

Loranskit. — S. a. Y, Zr, Ta. — Aus Impilako mit 47.00 Ta_2O_5 [$(Nb,Ta)_2O_5$?]. P. NIKOLAJEW (*Verh. russ. miner. Ges.* [II] **35**, (1897), Protokolle 11; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 505).

Manganocolumbit. — S. unter d) und S. 329.

Manganotantalit. — S. unter c) sowie Ta, Nb, Mn [S. 329].

Marignacit. — S. unter Y, Ce, Ta, Nb.

Mendelejewit. — Calciumurantitanatniobat.

Mikrolith. — Siehe S. 323 und Nachtrag, auch S. 329.

Mossit. — Siehe S. 331.

Neotantalit. — Siehe S. 331.

Orthithjelmit. — Aus Westmanland (Schweden) mit 60% $(Nb,Ta)_2O_5$. O. TENOW (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **5**, (1902) 267; *Z. Kryst.* **39**, (1904) 390).

Plumboniobit. — Siehe S. 197, 2. Absatz. [Dort Druckfehler.]

Polykras. — S. Analyse 42. und 43. auf S. 196 und Euxenit.

Polymignit. — S. unter Di, Ce, La, Nb, Zr und unter Y, Ce, Ta, Nb, Zr.

Priorit. — S. unter Er, Y, Nb, U, Ti.

Pyrochlor. — Analysen 31. bis 34. von S. 195 und unter Di, Ce, La, Ta, Nb. — Aus dem Kaukasus (Terektal) mit 64.75% Nb_2O_5 (mit 2% Ta_2O_5). G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1909**, 365).

Pyrrhit. — S. unter Nb, Zr.

Risörit. — S. a. unter Y u. Nb. — Mit 38.52 (36.21)% Nb_2O_5, — (4.00) Ta_2O_5. O. HAUSER (*Ber.* **40**, (1907) 3118; *Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 230).

Samarskit. — Analysen 49. und 50. auf S. 196 und dort Z. 4 bis 1 v. u. — Näheres unter Er, Y, Nd, Pr, Ce, La, Ta, Nb, Fe, U. — Aus Japan, Ishikawa, Prov. Iwaki, mit 41.11% Nb_2O_5, 10.00 Ta_2O_5, SHIBATA u. KIMURA; aus dem Ilmengebirge mit 41.28 Nb_2O_5, 11.42 Ta_2O_5, TSCHERNIK (III); aus Wolhynien (nicht homogen) mit 46.05 Nb_2O_5, 3.9 Ta_2O_5. TSCHERNIK (IV).

Samiresit. — Siehe S. 330.

Sipylit. — S. unter Er, Y, Di, Ce, La, Nb. — 42.42% Nb_2O_5 (mit einer Spur Ta_2O_5. in einem ähnlichen Mineral von einer Insel im Norden Norwegens. H. P. CORLISS bei C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1336).

Skogbölit. — S. a. S. 331, Nachtrag. — Aus Finnland mit 84.44% Ta_2O_5. A. E NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **101**, 1857) 629).

Stibiotantalit. — S. unter c), auch S. 330.

Strüverit. — Siehe S. 332, 333.

Tapiolit. — Siehe Analyse 30. auf S. 195, sowie S. 331 und Nachtrag. — Aus Custer City, South Dakota, mit 4.29% Nb_2O_5, 78.61 Ta_2O_5. W. P. HEADDEN (*Proc. Color. Sc. Soc.* **8**, (1906) 167).

Toddit. — S. a. Nachträge zu S. 332. — Aus dem Sudbury-Bezirk, Ont., $D.^{15}$ 5.04, mit 53.73% Nb_2O_5, 8.97 Ta_2O_5. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **11**, (1926) 332; *C.-B*, **1927**, I, 1281).

Uranotantal. — Ist Samarskit.

Wiikit. — S. a. Y, Ce, Ta, Nb, Fe, Si, Ti. — Aus Impilaks bei Pitkäranta am Ladogasee, Finnland, mit 15.91% $(Nb,Ta)_2O_5$, W. CROOKES (*Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15; *Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 351); 23.67. P. HOLMQUIST bei L. B. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* **32**, (1910) 1525; *N. Jahrb. Miner.* **1911**, II, 37).

Wöhlerit. — Analyse 47. auf S. 196; s. a. S. 275 und 911. — Aus Norwegen, D. 3.45(?), mit 12.80% Nb_2O_5. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 903).

Yttrotantalit. — S. unter c) und Analysen 37. bis 41. auf S. 196.

Zu S. 197, nach dem 2. Assatz. — Ein Mineral aus Espirito Santo, Brasilien, dessen Hauptbestandteil D. 4.511 hat, enthält u. a. 39.5 $(Nb,Ta)_2O_5$. J. M. DE PADUA E CASTRO (*Rev. Chim.* **6**, 365; *Chem. Abstr.* **1912**, 1116). — Ein Mineral aus einem Feldspatsteinbruch bei Henryton, Carroll Co., Md., ergab nach WESTINGHOUSE ELECTRIC Co. 38.19% Ta_2O_5, 13.21 Nb_2O_5 10.48 MnO, 21.42 Fe_2O_3, 12.98 SiO_2; ein schwarzes aus Tinton, S.D., nach Aufbereitung auf Zinnstein und Scheelit nach W. F. HILLEBRAND 44% Ta_2O_5 und 30.5 Nb_2O_5. (*Min. Resources U. S. A. for* **1905**; *J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 933). — 17.8% Nb_2O_5 in allanitähnlichen Prismen aus dem Bezirk Nellore, Präsidentschaft Madras. G. H. TIPPER (*Records Geol. Surv. India* **41**, (?) 210; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 578. — Über ein Tantalat aus Westaustralien s. unter Ta u. Sn.

C. Verarbeitung der Mineralien auf reine Niobverbindungen. — Zu S. 197, Ende des 4. Absatzes. — Ein Teil der Verff., unter c) die meisten, sind anal.

a) *Darstellung der rohen Niobsäure und Trennung von den fremden Elementen, außer von Ti und Ta.* — Zu S. 197, Ende von Verf. 1. im vorletzten Absatz. — Man löst das aus dem Mineral nach MOISSAN [Verf. 1., S. 197] erhaltene Metallgemenge unter Zugabe von HNO_3 in HFl, verdampft die Lsg., glüht den getrockneten Rückstand längere Zeit, verreibt zu feinem Pulver, kocht mit etwa 8%ig. HFl am Rückflußkühler mehrere Stunden, worauf der Rückstand sämtliches Ca als $CaFl_2$, Al und den größten Teil von Fe als Oxyde enthält, dampft die HFl-Lsg. bis fast zur Trockne, nimmt mit wenig h. W. auf und elektrolysiert die höchstens 0.2 bis 0.5% freie HFl enthaltende Lsg. in großen Pt-Schalen mit 1.5 bis 1.6 Volt $1\frac{1}{2}$ Stde. E. SCHILLER (*Über Tantal- u. Niobpentafluorid sowie über die Reindarst. der Tantal- u. Niobsäure, Dissert., Danzig* **1911**, 46); O. RUFF u. E. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 349).

Zu S. 197, Ende des vorletzten Absatzes. — Beim Lösen der Schmelze von Tantalit mit KOH in W. bleiben 25% von 63% Ta_2O_5 im Fe- und Mn-haltigen Schlamm zurück. E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 157).

Zu S. 197, Z. 5 im letzten Absatz. — Schm. $KHSO_4$ greift die meisten U und seltene Erden enthaltenen Titanatniobate und Titanatniobattantalate an. Die bei Rotglut durchsichtige Schmelze, die sich beim Verjagen der meisten SO_3-Dämpfe nicht trübt, enthält TiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5, U und seltene Erden. Schm. man nochmals mit Na_2SO_4 (auch unter Zusatz von Li_2SO_4) bei niedrigerer Temp., so läßt sich nach abermaligem Schm. Ra durch Luft vertreiben. A. KARL u. S. LOMBARD (*Compt. rend.* **177**, (1923) 1036). Krist. $KHSO_4$ zers. einige Mineralien und das Gemenge Nb_2O_5-Ta_2O_5 schneller als geschm. $K_2S_2O_7$. Man schm. das $KHSO_4$ unmittelbar vor dem Zugeben der Mineralien. $K_2S_2O_7$ wird durch Zusatz von wenig konz. H_2SO_4 reaktionsfähiger. A. G. LEVY (*Analyst* **40**, (1915) 204). Pyrosulfat schließt *Dysanalyt* auf. Beim Kochen der Schmelze mit W. bleibt etwas Nb_2O_5 ungel., geht aber bei Zusatz von H_2SO_4 und H_2O_2 in Lsg. Weit besser ist das Fluorid-Verf. [Verf. 6. auf S. 200.] E. HUGEL (*Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl, Dissert., Freiburg* **1912**, 13). Eine Temp. von 835° bis 875° ergibt beim Aufschließen von Tantaliten oder Columbiten mit $NaHSO_4$ die beste Löslichkeit der Schmelze in H_2SO_4. Mischungsverhältnis und Schmelzdauer haben wenig oder keinen Einfluß darauf. Die B. von Tantalaten und Niobaten beim Schm. ist wahrscheinlicher als die von Sulfaten oder Doppelsulfaten. G. W. SEARS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 343, 348). Bei niedrigerer Temp. wird auch etwas Ta löslich. SEARS (346).

Zu S. 197, Z. 6 v. u. — In Ggw. von Zr wird die Hydrolyse zunächst durch Lösen der $KHSO_4$-Schmelze in 20%ig. Weinsäure vermieden. W. R. SCHOELLER u. A. R. POWELL (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1927).

Zu S. 199, Z. 12 v. u. im 1. Absatz. — So lassen sich die Erdsäuren, namentlich Ta, nur sehr unvollkommen ausziehen. O. HAHN u. H. GILLE (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 285, 291).

Zu S. 200, Z. 11 v. u. — 6[a]. Oxydische Erze werden mit fl. CCl_4 [Vgl. Verf. 6. auf S. 203] im Druckgefäß auf 250° bis 300° erhitzt. Aufarbeiten mit verd. Säuren. F. L. HAHN für Firma DR. W. FRANKE (*D. R.-P.* 437561, 14. 8. 1925).

Zu S. 200, Z. 9 v. u. (Verf. 7.). — Schm. mit Na_2CO_3 und Borax schließt *Dysanalyt* bequem auf. HUGEL (22).

Zu S. 200, Z. 2 v. u. (Darst. 8.). — Zur Trennung des Nb (weniger befriedigend des Ta) vom Zr schm. man zweimal mit K_2CO_3. SCHOELLER u. POWELL.

b) *Trennung der Niob- und Tantalsäure von Titan.* — Zu S. 203, Z. 7 von Verf. 6. — Das Verf., das SAINTE-CLAIRE DEVILLE für Erze angewendet hat (Behandeln der mit C gemischten bei Rotglut mit Cl), ist bei der Aufarbeitung von Niob- und Tantalsäure das einzig wirksame zur Trennung von Ti. Außer $TiCl_4$ sind

auch die Verbb. von Sn, Ge und Si leicht flüchtig, während Zr beim Nb und Ta bleibt. W. B. GILES (*Chem. N.* **99**, (1909) 2). Das Verf. ist das beste zur Trennung. Man führt die Oxyde im Cl-CCl_4-Strom in Chloride über und sublimiert fraktioniert im Vakuum. RUFF u. SCHILLER. Luft und Spuren von Feuchtigkeit müssen ferne sein. Nb geht leicht mit Ti über. Auch Dest. in HCl-Gas, Cl, CCl_4 und ihren Gemischen führt nicht zur befriedigenden Trennung. HUGEL (15).

Zu S. 203, Z. 7 im letzten Absatz. — Dysanalyt wird besser mit Na_2CO_3 gemengt. HUGEL (20).

Zu S. 203, Z. 7 v. u. — Ob Zusatz von $NaNO_3$ wesentlichen Einfluß hat, erscheint fraglich. HUGEL (22).

Zu S. 204, Z. 14 v. o. — Die Erfolge befriedigen, HUGEL (20); sind schlecht. Die scheinbar guten Ergebnisse von WEISS u. LANDECKER sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ebensoviel Titansäure in den 1. Teil der Schmelze geht wie Niobsäure in den Rückstand. SCHILLER (*Dissert.*, 50); RUFF u. SCHILLER (353).

Zu S. 204, Z. 2 v. u. — Man gelangt nicht oder nur unter besondern Verhältnissen zum Ziel. Die Konz. an SO_2 ist fast bedeutungslos, wichtig die an H_2SO_4. Ist letztere 1 bis 2 n., so scheidet sich in mehreren Stdn. wenig Ta_2O_5 ab; bei 0.5 bis 1 n. ein Gemisch von Ta_2O_5 und TiO_2; bei 0 bis 0.5 n. ein außerdem Nb_2O_5 enthaltendes. SCHILLER (54); RUFF u. SCHILLER (353).

Zu S. 205, Z. 5 v. o. — 13[a]. Von *Risörit* schm. man 5 bis 10 g mit der sechsfachen Menge $NaHSO_4$ unter ständigem Rühren und gelegentlichem Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 $^3/_4$ bis 1 Stde., nimmt mit wenig W. auf, verd. die trübe Fl. mit $2^1/_2$ l W., kocht 10 Std. unter Rückfluß, bis die Lsg. mit H_2O_2 nicht mehr auf Ti reagiert (sonst weiteres starkes Verd. und Durchkochen), filtriert, wäscht die Erdsäuren, löst mit 10%ig. Lsg. von Mannit in starker Kalilauge, fällt Pb durch einige Tropfen $(NH_4)_2S$, läßt das klare Filtrat in übsch. mäßig konz. gekühlte H_2SO_4 laufen und mehrere Stunden stehen. Ti bleibt in Lsg. O. HAUSER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 231). Die Benutzung der starken Kalilauge ist unbequem. Die Lsg. filtriert sehr schlecht. Niobsäure fällt unvollständig. HUGEL (19).

Zu S. 205, Z. 8 v. o. — Man löst die Erdsäuren unter gelindem Erwärmen in HFl, verd. mit etwas W., läßt in die sd. Lsg. 8 bis 9%ig. NH_3 fließen, bis Phenolphthalein deutlich rot wird, kocht weiter, wobei sich der Nd. größtenteils oder völlig löst, läßt durch Erkalten Nb_2O_5 sich abscheiden und wäscht mit h. $(NH_4)NO_3$ Lsg. HUGEL (16). Nb_2O_5 enthält noch Ti, keins bei weniger starkem Neutral. HUGEL (17).

Zu S. 205, Ende des 1. Absatzes. — Das Verf. ist etwas langwierig; seine Ergebnisse lassen viel zu wünschen übrig. HUGEL (24).

c) *Trennung des Niobs vom Tantal.* — Zu S. 205, Z. 4 im letzten Absatz. — Auch G. HEVESY u. V. BERGLUND (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 2375). — Behandeln mit CCl_4 bei 225° und Abdest. des $NbCl_5$ führt nicht zum Ziel, weil sich aus Ta_2O_5 und $NbCl_5$ auch $TaCl_5$ bildet. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 214).

Zu S. 206, Z. 4 v. o. — Das Verf. 1. ist wohl das wirksamste ältere; erfordert aber 2 bis 3 Fällungen, ehe Ta frei von Nb wird. SEARS (343). — Genauigkeit etwa 1%, POWELL u. SCHOELLER; 0.5% bei Verarbeitung von 20 bis 25 g Mineral. HAUSER u. LEWITE. — Man löst das Nb_2O_5-Ta_2O_5-Gemisch in einer großen Pt-Retorte am Rückflußkühler in soviel 40%ig. HFl, daß, alles als Nb_2O_5 ber., 4.3% HFl im Übsch. bleiben, fügt KFl im Übsch. zu (4KFl auf 1$(Nb,Ta)_2O_5$), dampft den Kristallbrei ein, bis sich beim Erkalten auf der Oberfläche $KHFl_2$ ausscheidet, löst dieses in der Kälte, indem man vorsichtig unter je 5 Min. langem Rühren je 10 ccm W. zusetzt, saugt die Mutterlauge ab, kocht die zerkleinerten Kristalle mit HFl (49 g Salz entsprechend 30.3 g $NbFl_5$ mit 51 g etwa 0.75%ig. HFl) am Rückflußkühler 2 Stdn., koliert in eine große geheizte Pt-Schale, preßt das ungel. rohe Ta-Salz

h. ab, trocknet bei 100° bis 120°, pulvert, rührt mit der doppelten Menge h. W. durch, läßt abkühlen, filtriert, trocknet, wiederholt dies und verarbeitet auf Ta_2O_5. Das beim Erkalten der obigen Mutterlauge ausgeschiedene rohe Nb-Salz wird abgepreßt, getrocknet und in derselben Weise behandelt wie das Ta-Salz, wobei bei mehrmaligem Auskochen mit W. noch vorhandenes Ta allmählich in unl. $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ übergeht, das mit dem übrigen Ta-Salz vereinigt wird. Ausbeute 94.01 %. SCHILLER (36); RUFF u. SCHILLER (345).

Zu S. 207, Z. 1 v. o. — Auch HALL (*Thesis, Univ. Penn.* **1904**).

Zu S. 207, Z. 2 v. o. — 2ª. Geeigneter als HFl ist konz. H_2SO_4. Man laugt die bei 835° bis 875° aus Tantalit oder Columbit mit $NaHSO_4$ erhaltene kalte Schmelze (1 bis 2 Stdn.) mit W., um sie zu zerkleinern und aus dem Tiegel zu entfernen, filtriert, wäscht aus dem Rückstand das Fe und Mn durch Dekantieren mit h. 3n. HCl heraus (verd. H_2SO_4 ist weniger wirksam, 6n.HCl löst etwas Nb), erhitzt mit H_2SO_4 1 : 1 im bedeckten Becherglas auf dem Sandbad, bis das Sd. aufhört, saugt nach dem Abkühlen durch ein Asbestfilter und wäscht aus dem Rückstand Nb durch k. 6n.H_2SO_4 heraus, bis NH_3 keinen Nd. mehr gibt. H. 6n.H_2SO_4 scheidet Niobsäure ab. SEARS (345, 347). Die Trennung beruht wahrscheinlich darauf, daß sich in der Schmelze zunächst ein Tantalat mit viel Na bildet, das beim Steigen der Temp. allmählich nach Ta_2O_5 hin zers. wird, während das Niobat beständiger ist. SEARS (346).

Zu S. 207, Z. 10 im 2. Absatz. — 3ª. Man kocht das geglühte $(Nb,Ta)_2O_5$-Gemenge mehrmals mit einem Gemisch von Selenoxychlorid und H_2SO_4 (1 : 1) (100 ccm auf 0.5 g) je 30 Min. aus, dekantiert die Fl. in viel W., wobei sich voluminöse Niobsäure abscheidet, und wäscht das ungel. gebliebene Ta_2O_5 mit dem $SeOCl_2$-H_2SO_4-Gemisch. H. B. MERRILL (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 2378). Etwas Ta_2O_5 wird ebenfalls gel. SEARS (343).

Zu S. 207, Z. 25 im 2. Absatz (Ende von 4.). — Mit Ta fällt die Hauptmenge des Nb. Der Nd. enthält wohl auch Alkali. H. W. FOOTE u. R. W. LANGLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **30**, (1911) 401). Damit in der Hydrosollsg. durch CO_2 nur Ta_2O_5 koaguliert wird, darf kein $[NO_3]'$ zugegen sein. Nach einstündigem Stehen wird filtriert. O. HAUSER u. A. LEWITE (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 101).

Zu S. 207, Ende. — 11. Nioboxalsäure ist viel beständiger als Tantaloxalsäure. [S. a. bei diesen Verbb.] In Ggw. von Gerbsäure zers. sich erstere bei viel höherer Temp. und niedrigerem Säuregehalt der sd. Lsg. (unter Abspaltung eines hochroten Adsorptionskomplexes Niobsäure-Tannin) als Tantaloxalsäure, bei der in schwach saurer Lsg. ein schwefelgelber Adsorptionskomplex abgeschieden wird. Oxalsäure oder H_2SO_4 löst beim Kochen den Nb-Komplex leicht zu einer farblosen, den Ta-Komplex bei viel höherer Säurekonz. zu einer gelben Fl. Ausführung: Man schm. das Oxydgemisch (0.25 bis 0.5 g) mit 3 bis 6 g entwässertem Kaliumpyrosulfat im Quarztiegel (eine nicht klare Schmelze wird mit 0.5 bis 1 ccm konz. H_2SO_4 nochmals geschm.), kocht nach dem Erkalten mit gesättigter Lsg. von 2 bis 4 g $(NH_4)_2C_2O_4$, zerdrückt etwaige Erdsäureklümpchen, gibt nötigenfalls einige Tropfen H_2SO_4 zum Beschleunigen des Lösens hinzu, filtriert, kocht die 0.1 g Erdsäure in 100 bis 150 ccm enthaltende Lsg. mit 10 ccm frisch bereiteter 2 %ig. Tanninlsg., setzt, wenn keine dauernde Trübung entsteht, unter Rühren 0.1 n. NH_3 zu, dann unter Umständen Tannin, sodaß z. B. 1 g für 0.25 g Ta_2O_5 vorhanden ist, stets 5 g NH_4Cl in gesättigter Lsg., kocht noch 10 bis 15 Min. nach eingetretener Flockung, filtriert, löst den Nd., fällt fraktioniert 2- bis 3-mal und glüht. — Nb wird aus dem Filtrat mit Tannin gefällt und geglüht. A. R. POWELL u. W. R. SCHOELLER (*Analyst* **50**, (1925) 485; *Z. anorg. Chem.* **151**, (1926) 222, 226).

NIOB.

Zu S. 208, Ende des 1. Absatzes. — Für den Namen Columbium tritt auch F. W. Clarke (*Chem. N.* **109**, (1914) 5) ein. [J. L. Smith auch *Am. J. sci. (Sill.)* [3] **13**, (1877) 359].

Niob und seine Verbindungen im allgemeinen.

A. *Verarbeitung der Verbindungen auf Niob.* — Zu S. 208, Darst. 3. — Aus Nb_2O_5 aluminothermisch. H. Goldschmidt (*Z. angew. Chem.* **1898**, 823). [S. a. Nb u. Al, S. 268.]

Zu S. 208, Z. 3 v. u. — 3ᵃ. Man hängt ein aus Nb_2O_5 gepreßtes Stäbchen in eine senkrechte Glühspirale so, daß es sie nicht berührt und erhitzt bei 7 Atm. auf 1910° in H-Atm. Bei 1400° Sinterung. Silberweißes metallisches Tröpfchen. H. von Wartenberg, J. Broy u. R. Reinicke (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 215).

Zu S. 209, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — 5ᵃ. Elektrolyse der wss. Lsg. Man fügt zu 100 g Kaliumniobat in 3 l W. H_2SO_4, bis kein Nd. mehr entsteht, filtriert diesen nach einigen Stunden ab, wäscht, mischt mit 1 l W. von 70° bis 80°, löst durch Zusatz von h. Oxalsäure-Lsg. (1 : 5), neutral. deren Übsch. mit NH_3, läßt abkühlen, macht an HCl oder H_2SO_4 3%ig. und elektrolysiert mit 2 Volt und 0.1—0.3 Amp. mit unl. Anodenplatte. Besteht die Kathode aus wagerechten C-Fäden oder Pt-Drähten und entfernt man den Überzug, wenn er 3 oder 4 mm stark geworden ist, so können die Drähte nach Ausziehen auf 0.04 bis 0.05 mm für Glühlampen benutzt werden. G. C Bouhard (*Franz. P.* 377931 (1907); *J. Soc. Chem. Ind.* **26**, (1907) 1098).

Zu S. 209, Z. 2 im 2. Absatz. — *Kolloid* mit Gelatose wie Th [S. 815]. Classen.

B. *Atomgewicht, Wertigkeit und Charakter des Niobs.* — So lies auf S. 209 im 3. Absatz.

a) *Atomgewicht.* — Zu S. 209, Z. 1 im 3. Absatz. — Praktisches für 1927 [wie bisher] 93.5. Deutsche Atomgew.-Kommission (*Ber.* **60**, (1927) 1). Wert für 1920: 93.1 (1916: 93.5). G. F. Baxter für Internat. Atomgew.-Kommission (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 327).

Zu S. 209, Ende des 3. Absatzes. — Die Bestt. können fehlerhaft sein, weil $NbCl_5$ Spuren von $NbOCl_3$, Nb_2O_5 solche von $NbCl_5$ enthalten haben und sich etwas Nb_2O_5 in Ggw. von HCl verflüchtigt haben kann. Einw. von S_2Cl_2 auf $NaNbO_3$ führt zu dem Verhältnis $NaNbO_3 : NaCl$ und dieses ergibt (Mittel aus 7 Bestt.) das At.-Gew. 93.13. E. F. Smith u. W. K. van Haagen (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1915) 1788, 1796).

Auf S. 209 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

c) *Charakter.* — Ordnungszahl 41. — Atomfarbe nicht vorhanden. F. R. v. Bichowsky (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 505). — Isotope: Ein definiertes Massenspektrum läßt sich durch beschleunigte Anodenstrahlen nicht erhalten. F. W. Aston (*Phil. Mag.* [6] **47**, (1924) 385). — Nb ist vielleicht der Mutterstoff des Yttriums. K. Fajans (*Ber.* **46**, (1913) 436). Ist aufzufassen als Na_2Ti; führt mit Y zum Ta, mit YFe zum U, mit Zr zum W, mit ZrTi zum Th, mit YTi oder Ba zum Jo. H. Collins (*Chem. N.* **121**, (1920) 219, 243). — Die Ähnlichkeit zwischen Nb- und Ta-Verbb. nach Vol.-Verhältnissen und chem. Verhalten sind eine Folge der Lanthanidenkontraktion (ähnlich wie bei Zr und Hf [S. 794]). V. M. Goldschmidt, T. Barth u. G. Lunde (*Skrifter Oslo* [1] **1925**, Nr. 7, 17, 54).

C. *Eigenschaften des Niobs.* a) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 210, Z. 2 v. o. — Radius des neutralen At. 1.43, des vierwertigen Ions 0.69, des fünfwertigen 0.69 Å. V. M. GOLDSCHMIDT (nach Unterss. mit T. BARTH, G. LUNDE u. W. ZACHARIASEN) (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 2, 37, 39, 43). Bau des Atomkerns: R. A. SONDER (*Z. Kryst.* **57**, (1922/3) 617).

Zu S. 210, Z. 10 v. o. — D. etwa 7.8, E. BAUR (*Z. physik. Chem.* **76**, (1911) 569); 12.7. FREUND bei OWEN.

Zu S. 210, Z. 1 im letzten Absatz. — Der el. Flammenbogen (25 Amp.; wohl Nb_2O_5 in der Höhlung der untern positiven Kohle) hat blauen Kern und gelbgrüne Hülle (1.3 mm stark, 13 mm über der untern Kohle) mit rotem Rande (0.25 mm). WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 372). Verhält sich im Lichtbogen wie Cerium. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 292). — *Spektrum:* Grundterme vom Typus (d^{Z-1}); Differenz 2400. O. LAPORTE (*Z. Phys.* **39**, (1926) 128).

Zu S. 210, Z. 5 v. u. — Zusammenstellung der Serien und Multipletts im Bogenspektrum; Zeemaneffekt einiger Linien: W. E. MEGGERS (*J. Wash. Acad.* **14**, (1924) 442). Gruppen von je 5 Linien. E. PAULSON (*Physikal. Z.* **16**, (1915) 352).

Zu S. 211, Z. 3 v. o. — Funkenspektrum zum Nachweis s. S. 894.

Zu S. 211, Ende des 1. Absatzes. — Absorptionsbande im X-Strahlenspektrum: DE BROGLIE (*Compt. rend.* **163**, (1916) 87). — *Hochfrequenzspektrum. K-Serie.* α_2 748.82. ν/R 1216.9, $\sqrt{\nu/R}$ 34.885; α_1 744.57, ν/R 1223.9, $\sqrt{\nu/R}$ 34.948; β_1, β_3 664.49, ν/R 1371.4, $\sqrt{\nu/R}$ 37.032; β_2 652.55, ν/R 1396.5, $\sqrt{\nu/R}$ 37.37. A. LEIDE (*Z. Phys.* **39**, (1926) 692). α_2 748.78, ν/R 1217.01; α_1 744.53, ν/R 1223.97; β_1 633.95, ν/R 1437.49. J. SCHRÖR (*Ann. Phys.* [4] **80**, (1926) 301). Fast ebenso schon M SIEGBAHN u. E. FRIMAN (*Ann. Phys.* [4] **49**, (1916) 611); M. SIEGBAHN (*Jahrb. Rad.* **13**, (1916) 296). α_1 744.52 (Glanzwinkel 15° 20.5′), β_1 663.98 (13° 38.9′). V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. 5, 15); nach M. SIEGBAHN (*Spektroskopie d. Röntgenstrahlen, Berlin* **1924**). Die stärkste Linie hat die Wellenlänge 0.750 $\times$ 10.8 cm. H. G. J. MOSELEY (*Phil. Mag.* [6] **27**, (1914) 708). *L-Serie* ($\lambda = 10^8$ cm): α_2 5.731, α_1 5.724, α_3 5.709, β_1 5.493, β_2 5.317. FRIMANN (*Lunds Årsskr.* [2] **13**, (1916) Nr. 9; *Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 498). [S. a. SIEGBAHN.] Stärkste Linien 5.749 und 5.507. MOSELEY (710). Wellenlänge in X-Einheiten: β_3 5296.4, β_4 5329.9, β_6 5346.1, $\gamma_{2,3}$ 4646.0. L-Absorptionskanten: L_I 4571.7, L_{III} 5221.1. Niveauwerte ν/R ($\sqrt{\nu/R}$): L_I 199.3 (14.12), L_{II} 181.7 (13.48), L_{III} 174.8 (13.22); M_I 34.8 (5.90), M_{II} 28.4 (5.33), M_{III} 27.3 (5.22), M_{IV} 15.4 (3.93), M_V 15.3 (3.91); N_I 4.4 (2.10), $N_{II, III}$ 3.2 (1.79), $N_{IV, V}$ 0.4 (0.63). D. COSTER u. E. P. MULDER (*Z. Phys.* **38**, (1926) 267, 268, 269). Guter Sensibilisator für die Lumineszenz der Zinksilikate. D. G. ENGLE u. B. S. HOPKINS (*J. Opt. Soc. Amer.* **11**, (1925) 599; *C.-B.* **1926**, I, 2297).

Thermisches. — Zu S. 211, Z. 3 im 2. Absatz. — Schmp. 1700°. PHYSIK.-TECHN. REICHSANST. (*Ann. Phys.* [4] **48**, (1915) 1034; *Z. Instrum.* **36**, (1916) 20). [Ebenso W. GUERTLER u. M. PIRANI (*Z. Met.* **11**, (1919) 1; **12**, (1920) 67)]. 1950°. FREUND bei OWEN. — Beziehung des Schmp. zu dem anderer Elemente. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 273).

Magnetisches. — Zu S. 211, Ende des 2. Absatzes. — Magn. Suszeptibilität (Nb mit 0.025% Fe) am wahrscheinlichsten $\chi \times 10^6 = +1.3$ bei 18°; nimmt zwischen $-17°$ und $+400°$ mit wachsender Temp. numerisch ab. M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 664, 698).

Elektrisches. — Zu S. 211, Z. 2 v. u. im 3. Absatz. — Die Ventilwrkg. tritt nach sehr kurzer Zeit ein, wenn H_2SO_4, Borate oder Carbonate Elektrolyt sind. Bei HNO_3 und HCl geht der Strom zunächst kurze, bei den Bromiden und Jodiden lange Zeit durch, wobei weiße Schlieren von Niobsäure von der Anode herabsinken und sich Br und J abscheiden. Ähnliche Wrkg. haben Bromide und Jodide auch auf die in den ersten 5 Elektrolyten gebildete undurchlässige Schicht. Schließlich tritt aber auch hier Ventilwrkg. auf. Kompaktes Nb wird schneller zum Ventil als weniger kompaktes, weil bei letzterem die Zerstäubung der Anode und damit die Erneuerung der Oberfläche erheblich kräftiger ist. U. Sborgi (*Gazz. chim. ital.* **42**, (1912) II, 331). Bei der Ventilwrkg. werden etwa 5% des Stroms zur B. einer unl. Verb. verbraucht, während 95% O entwickeln. Günther-Schulze (*Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 592).

b) *Chemisches Verhalten.* 5. *Gegen Halogene und ihre Verbindungen.* — Zu S. 212, Z. 4 im 4. Absatz. — Halogen wird bei Substitution org. Verbb. übertragen. C. Willgerodt (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 391).

Zu S. 212, Z. 2 v. u. im 4. Absatz. — Ll. in HNO_3-HFl. v. Wartenberg, Broy u. Reinicke.

D. *Allgemeines über Niobverbindungen.* — So lies auf S. 213, Z. 1 im 2. Absatz.

a) *Allgemeine Reaktionen und Nachweis.* — Zu S. 213, Ende des 2. Absatzes. — Vom Funkenspektrum sind die Strahlen 4059.0 und 4079.7 noch bei einer Verd. von $^5/_{100000}$ sicher (besser photographisch als mit dem Auge) nachzuweisen, wenn die Niobverbb. in geschm. Alkalicarbonaten gel. werden. A. de Gramont (*Compt. rend.* **166**, (1908) 365). — Röntgenspektroskopische Unters. von Mineralien: V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen (*Skrifter Krist.* **1924**, Nr. **5**, 23).

Zu S. 213, Z. 4 v. u. — Das durch Red. von Nb_2O_5 mit H in der Gebläseflamme entstehende schwarze Nb_2O_4 ergibt einen empfindlichen Nachweis in einem Gemisch. O. Ruff u. F. Thomas (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 216). [S. a. A. R. Powell u. W. R. Schoeller (*Analyst* **50**, (1925) 458; *Z. anorg. Chem.* **151**, (1926) 223).]

Zu S. 214, Z. 2 im 2. Absatz. — Der Nachweis durch Red. mit Sn in HCl-Lsg. (2 : 1) ist empfindlicher und befriedigender als der durch Zink. G. W. Sears (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 344).

Zu S. 214, Z. 4 im 2. Absatz. — Kaliumhydrosulfit gibt mit saurer Niobsäure-Lsg. einen Nd., der sich beim Stehen zu gelber Niobsäure oxydiert. J. Moir (*Chem. N.* **113**, (1916) 256).

Zu S. 214, Ende des 2. Absatzes. — Phenolartige Stoffe geben charakteristische Färbungen; Pyrogallol und andere Polyoxybenzole sowie verwandte Stoffe (Gallussäure) orangefarbene Ndd., wenn Mineralsäuren nicht im Überschuß zugegen sind. Moir. Nachweis von wenig Nb im Ta durch den mehr oder weniger orangegelben (bei reinem Ta blaßgelben) Ton des Erd-Gerbsäurekomplexes. Powell u. Schoeller. Der Nachweis ist unzulänglich. Meinberg. — Cupferron fällt H_2SO_4-Lsg. quantitativ (auch Ta und Ti). H. Pied (*Compt. rend.* **179**, (1924) 897).

Zu S. 215, Z. 18 v. o. — $NaNbO_3$ gibt nach Behandlung mit Tartraten mit Säure und Zn eine beständige braune Lsg., nach Behandlung mit $(NH_4)_2C_2O_4$ eine tief braune Färbung, die bei weiterer Red. gelb, durch H_2O_2 oder HCNS aber nicht verändert wird. Moir.

Zu S. 215, Z. 26 v. o. — Salicylsäure, die im Übsch. langsam zu Natriumniobat-Lsg. gesetzt wird, fällt quantitativ Niobiumsalicylat als gelatinösen

orangegelben Nd., der bei fortgesetztem Kochen hellgelb und viel weniger gallertartig wird. Unl. in Ae., Methylalkohohl, Äthylacetat, Chloroform, CCl_4, CS_2, Petroläther. Zers. durch sd. W. und w. wss. NH_3 und KOH. Alkalifluorid verhindert die Fällung durch Salicylsäure. J. H. MULLER (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1507).

Zu S. 215, Z. 6 v. u. — HCl-Lsg. von K_2NbFl_7 wird durch Zn nacheinander blau, braun und schwarz. So läßt sich 0.01 bis 0.005% Nb kolorimetrisch sicher nachweisen. Ta-Verbb. bleiben ungeändert. E. MEIMBERG (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 83). [S. a. S. 219, 220 u. 896.]

Zu S. 215, Z. 4 v. u. — Die durch NH_3 und Alkalilauge in K_2NbOFl_5 erzeugten Ndd. sind unl. in der konz. Lsg. von käuflichem Ammoniumcarbonat in NH_3; der erstere unl. in konz. K_2CO_3-Lsg., der letztere l. Dieser löst sich auch in verd. Alkalilauge. C. ARNOLD (*Ber.* **38**, (1905) 1174).

Zu S. 216, Z. 12 v. o. — Die durch konz. wss. K_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$ sowie konz. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ in NH_3 erzeugten Ndd. lösen sich im Übsch. beim Erwärmen. Die letztere Lsg. wird durch längeres Kochen getrübt. ARNOLD.

Zu S. 217, Ende des 1. Absatzes. — Mit Curcuma gefärbte Faser wird braun, ähnlich wie durch $ZrOCl_2$ [S. 672, 705]. Zur mikrochem. Erkennung nicht empfindlich genug. STEIDLER.

b) *Bestimmung.* β) *Maßanalytisch.* — Zu S. 217, Z. 4 des 3. Absatzes. — Die Red. geht nur bis zu $Nb_{10}O_{17}$ mit einem $KMnO_4$-Aeq. von 0.00834 g auf 1 ccm 0.1 n. Red. und Oxd. in H-Atm. A. G. LEVY (*Analyst* **40**, 204; *C.-B.* **1915** II, 164).

Zu S. 217, Z. 3 v. u. im 3. Absatz. — Alle diese Verff. sind unzuverlässig. W. R. SCHOELLER u. E. F. WATERHOUSE (*Analyst* **49**, (1924) 215). Red. mit Cd in H_2SO_4- oder HCl-Lsg. zu Nb^{III}. W. D. TREADWELL (Verss. von A. FREULER u. A. WEBER) (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 811). Volumetrische Best. in Ggw. von Tantal. C. E. TAYLOR (*Diss. Columbia Univ.; J. Soc. Chem. Ind.* **28**, (1909) 818).

γ) *Kolorimetrisch.* — So lies auf S. 217 nach dem 3. Absatz und fahre fort: — Durch Red. der HCl-Lsg. der Fluoride mit Zink. WINZER bei E. MEIMBERG.

c) *Trennungen und Analyse bestimmter Stoffe.* — So lies im 4. Absatz auf S. 217 und ergänze ihn folgendermaßen: — Trennung von *Silicium* durch Verflüchtigen von Nb_2O_5 im HCl-Strom, A. TRAVERS (*Compt. rend.* **166**, (1918) 494); von *Wolfram* durch Fällen des Nb_2O_5 in alkal. Lsg. mit Magnesiamischung, M. H. BEDFORD (*a. a. O.*; *Columbates, Thesis Univ. Penn., Easton* **1905**, 15); von *Tantal* durch die Löslichkeit von Niobsäure in einem w. Gemisch von Selenoxychlorid und H_2SO_4, H. B. MERRILL (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 2378). Best. neben Ta durch die Reduzierbarkeit von Nb_2O_5 durch H über dem Gebläse zu Nb_2O_4. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 215). — Best. im Dysanalyt, W. E. HUGEL (*Dissert.*), W. MEIGEN u. E. HUGEL (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 242); in andern Mineralien nach den Ausführungen auf S. 888 bis 891; in Niobiten und Tantaliten. G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **149**, (1909) 1132); W. R. SCHOELLER u. A. R. POWELL (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1927) Best. im Stahl. TRAVERS.

Auf S. 217 ist nach dem 4. Absatz einzufügen:

E. *Physiologisches Verhalten.* — Unwirksam gegen Nagana (Tsetsekrankheit) (Mäuse). A. FROUIN u. M. GUILLAUMIE (*Compt. rend. Soc. Biol.* **85**, (1921) 446).

F. *Verwendung.* — S. a. die des Ta [S. 288 und Nachträge]. — Nb_2O_5 und Ta_2O_5 als Katalysatoren bei der Darst. höher mol. org. O-haltiger Verbb. aus aliphatischen Alkoholen oder Estern. G. u. R. WIETZEL für BAD. ANILIN u. SODA-FABRIK (*Am. P.* 1562480, 25. 2. 1925; *C.-B.* **1927**, I, 2947). — Bleiniobat als Zusatz zur positiven M. el. Akkumulatoren. W. MORRISON (*Franz. P.* 441999 (1912); *Rev. él.* **21**, (1914) 172).

Niob und Sauerstoff.

A. *Niedere Nioboxyde.* a) *Allgemeines.* — Gleich hier hinter füge auf S. 219 im 2. Absatz ein: — Die niederen Oxd.-Stufen des Nb ähneln in den Red.-Wrkgg. auffallend dem Ti^{III} und V^{III}. Ihre B. von Salzen entspricht mehr dem Verhalten der Elemente der 6. Gruppe. A. Stähler (*Ber.* **47**, (1914) 843). — Beim Schm. von Nb_2O_5 [S. 897] entsteht ein niederes Oxyd. Ruff mit Suda. Belichtung unter org. Fll. red. Nb_2O_5 [S. 898]. Renz.

Zu S. 219, Z. 9 im letzten Absatz. — Die durch Red. frisch gefällter Niobsäure mit Zn und HCl erhaltenen niedrigen Oxyde sind sll. in HCl; unl. in Ggw. von Tantal. E. Meimberg u. P. Winzer (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 157).

Zu S. 219, Z. 3 v. u. — F. Ott auch (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 349). Red. man in Ggw. von Ta, fällt mit NH_3 und kocht mit konz. HCl, so bleiben sowohl Nb wie auch Ta als Pentoxyde zurück. Meimberg u. Winzer (158).

Zu S. 220, Z. 2 v. o. — Die indigoblaue Lsg., die aus der mit W. verd. Lsg. von Niobsäure in konz. H_2SO_4 durch Red. mit Zn erhalten wird, fällt aus $CuSO_4$-Lsg. (ähnlich Ti^{III}) Cu. Stähler (842). [S. a. S. 215 u. 895]. — Cd red. Nb^V (Niobsäure) in H_2SO_4- und HCl-Lsg. (übsch. HFl verhindert die Red. vollständig) zu Nb^{III}. W. D. Treadwell (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 811). (Verss. von A. Freuler u. A. Weber).

Zu S. 221, Z. 14 v. o. — HCl-Lsg. von $NbCl_5$ liefert aus einer Pt-Kathode eine kräftig blaue kolloide Lsg. von nicht einheitlicher Valenz. Dampft man vorsichtig im Vakuum ein, filtriert die blaue feuchte M. durch ein Asbestfilter und löst in rauchender HCl, so flockt NH_4Cl vollständig Niobblau aus, das im Aussehen dem Molybdänblau ähnelt. Stähler (842).

Zu S. 221, Ende des 1. Absatzes. — Red. der Lsg. von Niobsäure in HCl oder H_2SO_4 an Pt-Elektroden liefert eine kräftig blaue Fl., die durch $AuCl_3$-Lsg. purpurfarben wird. [S. a. Niobpurpur auf S. 910.] In größerer Konz. namentlich nach Zusatz von etwas arabischem Gummi zu erhalten. — An Pb-Amalgam-Kathoden wird die Fl. nacheinander graublau, olivengrün, braun. Die Rkk. der braunen Lsg., auf der sich an der Luft bald eine Haut bildet, ähneln denen des Ti^{III}. H_2O_2 färbt durch Oxd. gelb. NH_3 gibt einen braunen Nd. $NH_2OH.HCl$ und HNO_3 entfärben langsamer als bei Ti^{III}. $(NH_4)SCN$ färbt braun. $HgCl_2$ scheidet HgCl ab. [S. a. unter $Nb_2(SO_4)_3$ und $NbCl_3$.] Stähler (842).

b) Nb_2O_2. *Niobdioxyd.* — Zu S. 221, Z. 3 v. u. — 5. Aus Nb_2O_5 durch H bei hohem Druck (bis zu 150 Atm.) und 2500°. E. Newbery u. J. N. Pring (*Proc. Roy. Soc.* [A] **92**, (1916) 276).

c) Nb_2O_3. *Niobtrioxyd.* — Zu S. 222, Z. 1 im 2. Absatz. — Red. von Nb_2O_5 durch H bei 1250°. E. Friederich u. L. Sittig (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 307 [I]; **145**, (1925) 132 [III]).

Zu S. 222, Z. 3 im 2. Absatz. — Je nach der Darst. des Nb_2O_5 hellgraues (bläulichstichiges) sandiges grobes (I) oder (Nb_2O_5 aus NbN) tief schwarzes feines leichtes (III) Pulver. Härte des geschm. (III) etwa 6.5. Schm. (III) bei 2046° (2050°) abs. ohne Dissoziation im Vakuum und ohne merkliche Zers. durch W. Das Pulver (I) leitet el. Zum Stab gepreßtes und bei 1100° in H gebranntes (III) hat bei Zimmertemp. den spez. Widerstand 5×10^4 = 800 Ohm, bei etwa 600° 68, bei beginnender Weißglut 45. Friederich u. Sittig (I, 307; III, 133).

Zu S. 222, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Glühen an der Luft führt (III, auch das geschm.) in Nb_2O_5 über (gef. Zunahme 13.4%, ber. 13.6). FRIEDERICH u. SITTIG (II, 133). H red. FRIEDERICH u. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 182 [II]). Das Gemenge (I) mit C liefert durch Glühen in N reines NbN [S. 899], in H bei 1250° Nb nur unvollständig (90.5%). Unl. in Alkalien, HNO_3, H_2SO_4, HCl, Königswasser. FRIEDERICH u. SITTIG (I, 308, 307).

e) Nb_2O_4. *Niobtetroxyd.* — Zu S. 223, Z. 6 im 2. Absatz. — Wahrscheinliche B. aus Nb_2O_5 [s. unten] in H-Flamme. NICHOLS. Aus Nb_2O_5 durch H über dem Gebläse. RUFF u. THOMAS (215).

Zu S. 223, Z. 7 im 2. Absatz. — Aus Nb_2O_5 durch C unter 1000°. FRIEDERICH u. SITTIG (II, 182).

Zu S. 223, Z. 9 v. u. im 2. Absatz. — Krist. im Rutiltypus. Gitterkonstanten a = 4.77, c = 2.96; Achsenverhältnis c : a = 0.620; Abstand Nb-O 2.01 Å. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **1**, 9; Nr. **8**, 148) (nach Unterss. mit T. BARTH, D. HOLMSEN, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN).

B. Nb_2O_5. *Niobpentoxyd.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 223, Z. 4 im letzten Absatz. — 2ª. Glühen von NbN (geschm. Stab) an der Luft. FRIEDERICH u. SITTIG (III, 132).

Zu S. 224, Ende des 1. Absatzes. — 9. Zur Reinigung von käuflichem chloriert man im Bombenrohr bei etwa 250° mit der 3-fachen ber. Menge CCl_4, trennt durch fraktioniertes Sublimieren bei etwa 1 mm Druck und 250° vom $TiCl_4$, wobei $FeCl_3$ zurückbleibt, nimmt die $NbCl_5$-Fraktion in W. auf, fällt mit NH_3 (quantitativ) und glüht. So 98 bis 99.8%ig. O. RUFF und F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 213, 216).

Zu S. 224, Z. 9 im letzten Absatz. — Das aus dem Hydrat entstehende verglimmt bei stärkerem Erhitzen, BERZELIUS (*Lehrb.*, *3. Aufl.*, III, 185), und wird dabei kristsch. (Röntgenaufnahme). J. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 219).

Zu S. 224, Z. 17 im letzten Absatz. — Nach der Darst. von EBELMEN sehr kleine rhombische Prismen, höchst wahrscheinlich pseudokubisch. E. MALLARD (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1261).

Zu S. 224, Z. 8 v. u. — Kristalle von kubischem Aussehen. KNOP.

Zu S. 225, Z. 2 v. o. — Schm. mit Na_2CO_3 liefert keine Kristalle. M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 140).

Zu S. 225, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — In H-Flamme erhitztes sendet unterhalb 1000° zwei verschiedene Arten sichtbarer Strahlung aus. In oxdd. Flamme emittiert es ein selektives Bandenspektrum, das die Temp.-Strahlung überlagert. In redd. strahlt es wie ein schwarzer Körper, wohl durch B. von schwarzem Nb_2O_4. Dieses geht in oxdd. Flamme sofort wieder in Nb_2O_5 über. E. L. NICHOLS (*Phys. Rev.* [2] **25**, 376; *C.-B.* **1925**, I, 2534).

Zu S. 225, Ende des 1. Absatzes. — 1 bis 2% Ta_2O_5 haltendes schm. gegen 1520° im el. Kohlenrohrwiderstandsofen (bei 10 bis 30 mm Druck auf Unterlage von MgO in einem ZrO_2-Mantel) unter vollständigem oder teilweisem Übergehen in niederes Oxyd. O. RUFF mit J. SUDA (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 397). — Magnetisierungszahl $\varkappa \times 10^6 = -0.051$ [-0.04, S. BERKMAN u. H. ZOCHER (*Z. phys. Chem.* **124**, (1926) 318)], Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = -0.022$ (Feldstärke rd. 10000 (cgs), 613 g/l, 20°). ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 241).

Zu S. 225, Anfang des letzten Absatzes. — Das aus Aeschynit von Hitterö abgeschiedene zeigt, wohl wegen einer unbekannten Beimengung, abnormes chem. Verhalten. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 389). — Sonnenlicht färbt das mit orga-

nischen Fll. bedeckte unter Red. (ähnlich CeO_2), meist jedenfalls bis zu Nb_2O_4, unter Glycerin und abs. alkoh. Lsg. von Citronensäure vielleicht bis zu Nb_2O_3. Unter letztern wird das Nb_2O_5 nacheinander grau, dunkel graublau, schwarz(stahl-)blau. Bei Glycerin dauert die Farbenänderung im Dunkeln an. [Wrkg. unter HCl und Phenylhydrazin s. bei deren Wrkg., unter andern Fll., z. B. Benzaldehyd, im Original.] Unterschied von Ta_2O_5. C. Renz (*Helv. Ch. A.* **4**, (1921) 964).

Zu S. 225, Z. 2 im letzten Absatz. — Red. durch H s. a. oben, sowie unter A, c); unter hohem Druck s. unter A, b). — Red. durch C s. unter A, e).

Zu S. 225, Z. 9 im letzten Absatz. — HFl-Gas verflüchtigt bei schwacher Rotglut vollständig als $NbFl_5$, leichter als $TaFl_5$. Ähnlich verhalten sich Columbit und Fergusonit. W. K. van Haagen u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505).

Zu S. 225, Z. 10 v. u. — $SeOBr_2$ greift bei 100° im geschlossenen Rohr in mehreren Tagen nicht an. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1670).

Auf S. 225, Z. 4 und 3 v. u. lies: — CCl_4 greift langsam bei 220°, äußerst schnell bei 440° an, wenn die Niobsäure auf Rotglut erhitzt, bei wenig höherer Temp., wenn sehr stark und anhaltend geglüht wurde. E. Demaçay (*Compt. rend.* **104**, (1887) 112). Die Überführung im Bombenrohr erfolgt leichter als die des Ta_2O_5, O. Ruff u. F. Thomas (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 6); glatt bei 200° bis 225°. Unter 200° bildet sich überwiegend $NbOCl_3$. O. Ruff und F. Thomas (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 214). [S. a. $NbCl_5$, S. 237 u. 902].

Zu S. 226, Z. 14 v. u. im 1. Absatz. — Über Ersatz von CO_2 im Na_2CO_3 durch Nb_2O_5 s. S. 906.

Zu S. 226, Ende des 1. Absatzes. — HCl (38 %ig.) löst im Sonnenlicht etwas (als Chlorid oder Oxychlorid, teilweise auch mit geringerer Wertigkeit). [S. die Red. im Licht weiter oben.] Renz (965). Phenylhydrazin bewirkt beim Erhitzen leichte Graufärbung, die im Sonnenlicht sofort nachdunkelt. [Vgl. oben.] Renz (964). — Käufliches enthält viel Fe und Ti, W in Spuren. Ruff und Thomas.

b) *Wasserhaltig. Niobsäure.* — Zu S. 226, Z. 8 v. u., Schluß von Darst. 3. — 3ª. Man zers. K_2NbFl_7 durch konz. H_2SO_4, die aus einer Hartglasretorte umdest. worden ist, und wäscht zunächst mit W., dann lange mit verd. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., die vorher mit etwas reiner Niobsäure digeriert und filtriert worden ist, schließlich mit Wasser. E. F. Smith u. W. K. van Haagen (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1789, 1791). Auch die aus K_2NbOFl_5 durch H_2SO_4 gefällte Niobsäure enthält K_2SO_4. G. Chesneau (*Compt rend.* **149**, (1909) 1132).

Zu S. 227, Z. 11 im 2. Absatz. — Durch verd. Säuren gefällte löst sich darin nicht merklich. O. Hauser u. A. Lewite (*Z. angew. Chem.* **25**, (1912) 102).

Zu S. 227, Z. 3 v. u. — Das Lösen von Niobsäure in Oxalsäure wird durch Ggw. von Tantalsäure erheblich beeinträchtigt. E. Meimberg u. P. Winzer (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 157).

Zu S. 228, Z. 10 v. o. — Unl. in fl. NH_3. G. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140).

Zu S. 228, Z. 5 v. u. im ersten Absatz. — Frisch gefällt fast vollständig l. in einem Gemisch gleicher Teile von 10 %ig. H_2SO_4 und 3 %ig. H_2O_2 (wie Titansäure, Unterschied von Tantalsäure), und zwar kolloid; mehr oder weniger unvollkommen l. bei Ggw. von Tantalsäure. O. Hahn u. H. Gille (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 285, 288, 290). — L. in einem w. Gemisch von Selen-

oxychlorid mit H_2SO_4 (1 : 1) (Unterschied von Ta). H. B. MERRILL (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 2378).

Zu S. 228, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Das aus $Nb_3Cl_7,3^1/_2H_2O$ durch sd. konz. HNO_3 gefällte Hydroxyd ist nicht unbeträchtlich l. in $(NH_4)_2CO_3$ und $(NH_4)NO_3$. H. S. HARNED (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 1080).

Zu S. 228, Ende des 1. Absatzes. — Sonnenlicht wirkt ähnlich wie auf Nb_2O_5. Unter Glycerin neigt der Farbenton mehr zu Lilabraun. RENZ (965).

c) *Kolloid.* — Zu S. 228, Ende des 2. Absatzes. — 1. Die stark schwefelsaure Lsg. der Niobsäure ist kolloid [s. a. unter b)]. Beim Verd. oder Stehen wird sie trübe und scheidet (in wenigen Tagen) einen weißen Nd. ab, auch in Ggw. von Bernstein- oder Citronensäure. H. TREADWELL (*Helv. Ch. A.* **5**, (1922) 811). (Verss. von A. FREULER u. A. WEBER) — 2. Man schm. Nb_2O_5 im Ag-Tiegel mit Alkali, löst und dialysiert im Kühnschen Pergamentschlauch 10 bis 12 Tage. In gut verschlossenen Flaschen mehrere Wochen unverändert, länger bei geringem Alkali-Zusatz. Läßt sich über H_2SO_4 bis 2.571 g/l Nb_2O_5 konz. Koaguliert nicht bei längerem Erhitzen. Bei der el. Kataphorese an der Anode ausgeflockt. Wird durch ein gleiches Vol. NH_3 nicht gefällt, wohl aber, wenn man nachher einen Tropfen HNO_3 oder H_2SO_4 zugibt. Beim Einleiten von CO_2 erst nach ungefähr einem Tag, mit SO_2 sofort dichter sich gut absetzender Nd. Nitrite geben nur in größeren Mengen langsam schwache Trübung, die sich durch H_2SO_3 sofort in dichte große Flocken verwandelt. Kolloide Tantalsäure fällt nicht. H_3PO_4, H_3AsO_4, Oxalsäure, Ammoniumoxalat und andere Elektrolyte, die mit Nb_2O_5 Komplexe bilden können, fällen zunächst und lösen dann wieder. $Hg(CN)_2$, Borsäure, Phenol und andere Nichtelektrolyte fällen nicht, die beiden letzten sofort bei Zusatz einer Spur Alkali. Org. Schutzkolloide (wie Gelatine) verhindern das Koagulieren. HAUSER u. LEWITE.

d) *Niobate.* — Zu S. 228, Ende des vorletzten Absatzes. — Die durch Schm. mit den Metallchloriden oder mit Borsäure krist. werden von verd. Säuren, auch sd., nicht angegriffen. Konz. H_2SO_4 zers. bei ihrer Verdampfungstemp. Schm. $KHSO_4$ greift sehr schwierig an und zers. vollständig erst bei Rotglut. Ein Gemisch von HFl mit verd. H_2SO_4 zers. bei Wasserbadtemp. unvollständig. A. LARSSON (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 194).

Niob und Stickstoff.

A. *Niobnitride.* — Auf S. 230 im 3. Absatz lies:

b) NbN. — Aus dem Gemisch von Nb_2O_3 mit Kienruß (bei 900° in H ausgeglüht; Mo-Schiff) bei 1250° im N-Strom (10 l/Stde.). — Hellgraues Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. L. SITTIG (*Herst. bei hohen Tempp. beständiger Nitride, Dissert., Berlin* **1923**); E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 308). Regulär, flächenzentriert vom Typus des NaCl. Kantenlänge des Elementarwürfels a = 4.41 (4.63) Å.; 4 Mol. im Elementarparallelepiped. K. BECKER u. F. EBERT (*Z. Phys.* **31**, (1925) 269); auch bei FRIEDERICH u. SITTIG (319). D. 8.4 (ber. 8.26). Schm. in Stabform in H bei etwa 2300° abs. Das Pulver leitet el. Spez. Widerstand des geschm. $10^4\,\sigma = 4.5$, bei Zimmertemp. 2 Ohm. — Gibt beim Schm. bis etwa die Hälfte N ab, auch im N-Strom. Oxd. sich beim Erhitzen an der Luft sehr leicht zu Nb_2O_5, auch beim Erhitzen mit CuO. Erhitzen mit Natronkalk und KOH entw.

NH_3. Unl. in HNO_3, H_2SO_4, HCl und Königswasser, auch beim Kochen. — Gef. 87% Nb, 12.8 N (ber. 87.13). SITTIG; FRIEDERICH u. SITTIG (308).

c) Nb_3N_5. — Nun folgt Abschnitt A, b) von S. 230.

Niob und Schwefel.

A. *Niobsulfide.* a) NbS_2 (?). — Zu S. 231, Z. 9 im Abschnitt A, a). — 3.* Man behandelt 20 g Nb_2O_5 in mehreren Schiffchen im Quarzrohr 3 Stdn. bei 1000° mit H_2S, der durch 25° bis 30° w. CS_2 gegangen ist, läßt im H_2S-Strom abkühlen, zieht mit CS_2 aus, wäscht mit Ae. und trocknet in der Leere. — Schwarz, kristsch. W. BILTZ u. A. VOIGT (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 75).

Zu S. 231, Ende von Abschnitt A, a). — Statt „4963" lies „4968".

C. *Niobsulfate.* a) *Verbindung der Nb_2O_3-Stufe* (?). — Zu S. 232, Ende des vorletzten Absatzes. — Beim Einkochen der elektrolysierten H_2SO_4-Lsg. von Niobsäure (blau) wird sie vorübergehend grün (unter B. von $Nb_2(SO_4)_3$?), entfärbt sich aber bei weiterem Erhitzen plötzlich unter Abscheidung von S, Entw. von SO_2 und B. von Nb^V. A. STÄHLER (*Ber.* **47**, (1914) 842).

Niob und Fluor.

A. *Niobfluoride.* — So lies im letzten Absatz auf S. 233 und fahre fort: a) *Niederes Fluorid.* — B. aus $NbFl_5$ und H s. unter b).

b) $NbFl_5$. — Zu S. 233, Z. 7 v. u. — Die Lsg. von Niobsäure in HFl verhält sich beim Eindampfen wie die der Tantalsäure, K_2NbFl_7 beim Dest. mit konz. H_2SO_4 und $KHSO_4$ wie das Tantalsalz. Nb_2O_5 löst sich selbst in ganz verd. HFl wie Ta_2O_5. SCHILLER (45, 44, 43); RUFF u. SCHILLER (355).

Zu S. 234, Z. 11 v. o. — 3. Man dest. unter Beobachtung der von RUFF u. PLATO (*Ber.* **37**, (1904) 675) angegebenen Vorsichtsmaßregeln im Ruff'schen App. (*Ber.* **39**, (1906) 4310) 90 g wasserfreie HFl auf 30 g mit Kältemischung gekühltes $NbCl_5$, kocht nach 30 Min. 2 Stdn. am Rückflußkühler, bis die HFl-Dämpfe keine Cl-Rk. mehr geben, dest. bei 100° Badtemp. HFl und etwas Äthylenchlorid, das an die kalten Wandungen sublimiert, ab und dest. den Rückstand bei 300° bis 400° unter Ausschluß von Feuchtigkeit und guter Kühlung in einen Pt-Fingertiegel, wobei kurz vor der Siedetemp. beträchtliche Entw. von HFl auftritt, die an das Fluorid gebunden erscheint. Ausbeute 40% der ber. (HFl war nicht völlig trocken). H. SCHILLER (*Über Tantal- u. Niobpentafluorid, usw., Dissert., Danzig* **1911**, 24); O. RUFF u. H. SCHILLER (*Z. anorg. Chem.* **72**, (1911) 33).

Zu S. 234, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — D.[18] in CS_2 3.2932. Schmp. 75.5° (korr.). Dampfspannungen etwa:

bei t°	208	214.5	216.5	184.5	191.6	194.5	199.5	204.5	208.4	212.5
mm Hg	636.4	697.6	750.4	303.1	329.7	358.9	422.6	467.1	504.7	563.2

RUFF u. SCHILLER.

Zu S. 234, Z. 3 bis 1 v. u. im 1. Absatz. — H bildet bei 236° (im Kontakt mit Pt) ein blaues niederes Fluorid, das durch Perhydrol wieder oxd. wird. Gegen O, N, P (rot und gelb) As, Sb indifferent bis über den Sdp. hinaus; gegen Br und J bei gewöhnl. Temp. In der Wärme mit Br Zers. unter B. eines schwarzen Rückstands, mit J unter B. eines blaugrünen Sublimats. — Mg, Al, Au werden selbst über dem Sdp. des $NbFl_5$ im N-Strom nicht sichtbar verändert. Fe läuft dunkelblau, Cu und Ag blau an. Mn erhält einen lichtblauen, Pb einen blaugrauen Überzug. Sn zerfällt zu grauem Pulver. — Rkk. mit W., HNO_3, konz. H_2SO_4 (löst jedoch in der Kälte), HCl und $(NH_4)_2S$-Lsg. wie bei $TaFl_5$. — Übsch. konz. Alkalihydroxyd- und -carbonatlsgg. geben in der Kälte unl. gallertartige Ndd., die beim Erwärmen

kristsch. werden und in wl. nadelförmiges Natriumniobat übergehen. Verd. Laugen wirken wie auf $TaFl_5$. — Schm. mit $KHFl_2$ liefert glühbeständiges K_2NbFl_7. Mit KFl gibt $NbFl_5$-Dampf selbst nach längerer Zeit nur Spuren von Alkalidoppelfluorid (Unterschied von $TaFl_5$). — S_2Cl_2 löst in der Kälte nicht, gibt beim Erwärmen eine braune Schmelze, die mit Toluol wie $TaFl_5$ reagiert. SCl_4 und SO_2Cl_2 lösen etwas schwieriger als $TaFl_5$. Löslichkeit in $TiCl_4$ wesentlich geringer als die des $TaFl_5$. Warmes $SiCl_4$ löst etwas. $SiHCl_3$ red. bei höherer Temp., sodaß nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein blauer Rückstand hinterbleibt. Rkk. mit PCl_3, $AsCl_3$, $SnCl_4$ wie bei $TaFl_5$. Erwärmen mit $SbCl_5$ liefert eine gelbe Lsg. — Toluol und Paraffin lösen bereits in der Kälte (Unterschied von $TaFl_5$); beim Erwärmen färben sich die Lsgg. gelb und braun. L. in CS_2 und $CHCl_3$ wenig in der Wärme; wesentlich leichter in CCl_4 und Tetrachloräthan, in Eisessig, A. und Ae. unter starker Erwärmung, in Essigsäureanhydrid außerdem unter lebhafter Gasentw. SCHILLER (26); RUFF u. SCHILLER.

Zu S. 234, Ende des 2. Absatzes. — Gef. 49.70 (49.65) % Nb, 50.05 (50.32) Fl (ber. 49.60, 50.40). RUFF u. SCHILLER.

B. *Nioboxyfluoride* (?). — Gleich hier hinter lies im 4. Absatz auf S. 234. — Die Existenz scheint ausgeschlossen. SCHILLER (*Dissert.*, 46).

a) $NbOFl_3$(?). — Zu S. 234, Z. 2 von Abschnitt B, a). — So geht nur $CaFl_2$ in $CaCl_2$ über, während Nb_2O_5 unverändert bleibt. Vielleicht war das von JOLY verwendete Nb_2O_5 unrein. SCHILLER (45); RUFF u. SCHILLER (355).

C. *Ammoniumnioboxyfluoride.* d) $(NH_4)_3NbOFl_6$. — Gleich hier hinter lies auf S. 235 im 2. Absatz: — Aus der Lsg. von Niobsäure (Fällen von Kaliumniobat mit NH_3) in HFl durch übsch. NH_4Fl.

Niob und Chlor.

A. *Niobchloride.* — Auf S. 235 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

c[a]) $Nb_3Cl_7.xH_2O$. α) *Mit $3^1/_2$ Mol. H_2O.* *Oder* $(Nb_6Cl_{12})Cl_2,7H_2O$. *Chloroniobchlorid.* — Ähnlich wie $Ta_3Br_7,3^1/_2H_2O$ [S. 305] erhalten. Man erhitzt Nb_2Cl_5 mit 7 T. 3 %ig. Na-Amalgam im luftleer gemachten Jenaer Rohr, bis dieses zu erweichen beginnt, läßt in der Leere erkalten, kocht mit viel W. aus, filtriert die olivengrüne Lsg. von einem braunen Oxyd ab, verdampft nach Zusatz von wenig HCl zur Krist., krist. um, filtriert in einem Munroe-Tiegel und trocknet bei 80°. Ausbeute 6 g aus 150 g $NbCl_5$. Bei niedrigerer Temp. entsteht auf Zugabe von W. nur das bräunlich-schwarze Oxyd und eine braune Lsg., die sich schnell zers. und mehr von dem Oxyd liefert. — Schwarze glänzende mkr Kriställchen von olivengrünem Pulver. Bei 100° nicht zers. Wird bei 300° im Gemenge mit dem 10fachen Vol. PbO im trockenen Luftstrom wasserfrei. — Unl. in k. W., wl. (0.2 %) in sd. W. NH_3 zers. die sd. Lsg. unvollständig, konz. HNO_3 unter Schwarzfärbung und nachfolgender Fällung von $Nb(OH)_5$. Wird aus der wss. Lsg. durch konz. HCl unverändert gefällt (gef. 46.92 % Nb, 41.98 Cl). — L. in konz. Alkalihydroxyd-Lsg. H. S. HARNED (*J. Am. Chem. Soc.* **35**, (1913) 1079).

				HARNED			
Nb	47.38	47.25	47.00	47.25	47.55		
Cl	41 98	41.99			42.00		
H_2O	10.64					11.2	10.9
$Nb_3Cl_7,3^1/_2H_2O$	100.00						

An ionisiertem Cl gef. 6.90 % (ber. 6.00). HARNED.

β) *Mit $4^1/_2$ Mol. H_2O.* — Ist von α) konstitutionell verschieden. — Aus der Lsg. von α) oder von $(Nb_6Cl_{12})(OH)_2,8H_2O$ in konz. Alkalihydroxyd durch viel konz. HCl. Aus wss. α) nicht zu erhalten. — Braunes Pulver. Bei 100° ohne B. von α) zers. unter Abgabe eines weißen Pulvers an die Tiegelwand. L. in sd. W., schwieriger als α). Die zunächst gelblich-grüne Lsg. wird beim Kochen olivgrün. Aus dieser Lsg. und aus der gleichen, die in einer Woche bei Zimmertemp. entsteht, scheidet verd. HCl beim Eindampfen α) ab. HARNED (1084)

				Harned		
	Nb	45.98	45.00	46.10	46.00	
	Cl	40.74	41.08	40.99	41.08	
	H_2O	13.28				14.0
$Nb_3Cl_7,4^1/_2H_2O$		100.00				

d) $NbCl_3$. α) *In fester Form.* — Zu S. 235, Ende. — Aus der elektrol. red. Lsg. von Niobsäure oder $NbCl_5$ in HCl läßt sich $NbCl_3,6H_2O$ auf keine Weise erhalten. A. STÄHLER (*Ber.* **47**, (1914) 842).

f) *$NbCl_5$. Niobchlorid.* — Zu S. 236, Z. 3 im letzten Absatz. — 2. Aus Nb_2O_5 + C. Alle diese Verff. liefern mit $NbOCl_3$ verunreinigte Prodd. W. BILTZ u. A. VOIGT (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 75).

Zu S. 237, Z. 17 v. o. (Darst. 3.). — Das Verf. befriedigt nicht. BILTZ u. VOIGT (75, Fußnote 1).

Zu S. 237, Darst. 5. — Statt „280°" lies „220°". [S. a. bei Nb_2O_5, S. 898]. CCl_4 ist vorteilhafter als S_2Cl_2. So in der Hälfte der Zeit und bei niedrigerer Temp. rein weißes $NbCl_5$. Ausbeute 93% der ber. SCHILLER (24), RUFF u. SCHILLER (237). Die Einw. auf Nb_2O_5 beginnt bei 150° (schwach), liefert aber unter 200° überwiegend $NbOCl_3$. Schnell und vollständig bei 220° bis 225° im Bombenrohr. Man dest. im Wasserstrahlvakuum bei 300° ab. Ein geringer kohliger Rückstand rührt von CCl_4 her. Gef. Nb : Cl = 42.6 : 212. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 214, 218).

Zu S. 237, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Bei der Darst. unmittelbar aus Nb_2O_5 mischt sich immer mehr oder minder Oxychlorid bei. BILTZ u. VOIGT (75).

Zu S. 237, Ende des 1. Absatzes (Darst. 8.). — Man trocknet ein mit NbS_2 beschicktes Gefäß im trocknen CO_2-Strom durch Erhitzen und Abfächeln, läßt abkühlen, füllt das Gefäß mit Cl, erhitzt im Paraffinbad auf 180°, vertreibt SCl_2 (2 Stdn.) und sublimiert bei 250° über. BILTZ u. VOIGT (75).

Zu S. 238, Z. 2 v. o. — Das (in CO_2) geschm. ist himbeerrot, klar durchsichtig. BILTZ u. VOIGT (76).

Zu S. 238, Z. 8 v. o. — Geschm. leitet el. nicht, W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) 1110), denn bei 220° bis 235° ist $k = 0.22 \times 10^{-6}$. BILTZ u. VOIGT (76).

Zu S. 238, Ende des 1. Absatzes. — Pt wird vom geschm. angegriffen. BILTZ u. VOIGT (76).

Zu S. 239, Z. 3 v. o. — Gef. nach (8) 34.47 (34.45)% Nb, 65.44 (65.49) Cl, Summe 99.91 (99.94) (ber. [Nb = 93.5] 34.53, 65.47). BILTZ u. VOIGT (76).

C. *Nioboxychloride und Verbindungen.* — Gleich hier hinter ist auf S. 239 im Anfange des 3. Absatzes einzufügen [wodurch „a)" auf S. 239 zu „b)", „b)" zu „c)" und „c)" auf S. 241 zu „d)" wird]:

a) $Nb_3(OH)Cl_6,4H_2O$. *Oder* $(Nb_6Cl_{12})(OH)_2,8H_2O$. *Chlorniobhydroxyd.* — Man fügt zu der auf Zimmertemp. abgekühlten Lsg. von $(Nb_6Cl_{12})Cl_2,7H_2O$ soviel 0.1 n. NaOH, daß die beiden ionisierten Cl-At. gerade durch OH ersetzt sind, läßt stehen, filtriert in einem Munroe-Tiegel, wäscht mit k. W. und mit Ae. und trocknet über $CaCl_2$. Ausbeute 0.6 g aus 1 g. — Schwarz, mikrokristsch. Wird über 300° im Gemenge mit PbO im trocknen Luftstrom wasserfrei. Unl. in W., l. in Alkalien und Säuren. Die alkal. Lsgg. sind dunkel bräunlich-grün, die sauren olivgrün. HARNED (1082).

			HARNED	
Nb	48.15	48.28	48.32	
Cl	36.56	37.08	36.70	
O	1.39			
H_2O	13.90			13.75
$(Nb_6Cl_{12})(OH)_2,8HO_2$	100.00			

Niob und Brom.

Auf S. 243 ist vor „Niob und Jod“ einzufügen:

D. *Niobchloridbromid.* $Nb_3Cl_6Br,3^1/_2H_2O$. *Bzw.* $(Nb_6Cl_{12})Br_2,7H_2O$. *Chloroniobbromid.* — Man verdampft die Lsg. von $(Nb_6Cl_{12})(OH)_2,8H_2O$ in verd. HBr auf dem Wssb. zur Trockne. — Ähnelt $(Nb_6Cl_{12})Cl_2,7H_2O$, aber l. in wenig k. W. NH_3 fällt aus der Lsg. ohne Zers. kleine glänzende Kristalle. — Gef. 44.11 % Nb, 46.25 Cl + Br (ber. 44.07, 46.03). HARNED (1083).

Niob und Kohlenstoff.

A. *Niobcarbide.* a) *Verschiedene.* — Zu S. 244, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Sdp. 4300° (geschätzt nach Lichtbogenbeobachtungen). W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 279).

b) NbC. — Zu S. 244, Z. 3 im 2. Absatz. — 2. Aus dem Gemisch von Nb_2O_3 mit der zur Red. nötigen Menge Kohle [Kienruß] bei 1200° im H-Strom (Mo-Schiff im Porzellanwiderstandsrohr). So leicht rein. — Grau, mit einem Schimmer ins Violette. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 182 [II]). Kubisch, flächenzentriert, vom Typus des NaCl. Kantenlänge des Elementarwürfels a = 4.40 (4.90?) Å. 4 Mol. im Elementarparallelepiped. Die Gitterpunkte sind wohl neutrale At. D. ber. 8.20. K. BECKER u. FR. EBERT (*Z. Phys.* **31**, (1925) 269); auch bei FRIEDERICH u. SITTIG (II, 188). — Schm. (in Stäben, die gepreßt und in H bei 1200° gebrannt sind) bei 4000° bis 4100° abs. unter teilweiser Entkohlung, die besonders stark bei langsamem Erhitzen ist. FRIEDERICH u. SITTIG (II, 182, 189). Der Schmp. (4100° abs.) ist (wegen per hohen Wertigkeit des Nb) viel höher als der von TiN (3200°), MgO (2920°), LiFl (1115°), die etwa gleiches At.-(Ionen)-Vol. haben und, wie NbC, regulär und flächenzentriert sind und NaCl-Gitter haben. FRIEDERICH u. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 251, 255). [Abhängigkeit vom Mol.-Vol. (Ordnungszahl, *a. a. O.*, 257.] — Geschm. hat D. 7.56; Härte 9 bis 10 (größer als die des Korunds); spez. Widerstand $\sigma \times 10^4$ bei Zimmertemp. 1.47, etwas unterhalb des Schmp. (vor Beginn der Entkohlung) 2.54 Ohm. FRIEDERICH u. SITTIG (II, 183, 189). Auch pulveriges leitet den el. Strom sehr gut. — Verbrennt beim Glühen an der Luft unter hellem Aufleuchten zu Nb_2O_5 (gef. Zunahme 26.2 %, von gepreßten und gebrannten Stäben 26.7; ber. 26.5). — Unl. in allen Säuren. FRIEDERICH u. SITTIG (II, 182).

B. *Nioboxalate und Nioboxalsäuren.* a) *Verschiedenes.* — Zu S. 244, Ende des 3. Absatzes. — Nioboxalsäure spaltet sich in Ggw. von Gerbsäure in viel

konz. und in schwächer saurer Lsg. als Ta [S. a. S. 891]. A. R. POWELL u. W. R. SCHOELLER (*Analyst* **50**, (1925) 485; *Z. anorg. Chem.* **151**, (1926) 222). — [S. a. Tantaloxalsäure.]

Niob und Kalium.

I. Niob, Kalium u. Sauerstoff. A. *Kaliumniobate.* A². *Einzelne Verbindungen.* d) $K_2O,Nb_2O_5.(KNbO_3.)$ — Zu S. 249, Z. 1 v. o. — Krist. im Perowskit-Typus. Gitterkonstante a = 4.01 ± 0.02 Å; Nb-O-Abstände 2.01 Å; Ionenradius von K 1.33, Nb 0.69, O 1.32. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 2, 43, 77, 79 [VII]; Nr. 8, 153 [VIII]) (nach Unterss. mit T. BARTH, G. LUNDE u. W. ZACHARIASEN).

III. Niob, Kalium und Halogene. A. *Kaliumniobfluorid.* K_2NbFl_7. — Zu S. 251, Z. 3 dieses Abschnitts. — Zur Reinigung krist. man fünfmal aus ziemlich starker HFl (1 : 1) um, die über KFl und etwas Silberphosphat dest. worden ist, verwandelt in das Oxyfluorid, krist. von neuem und wiederholt dies abwechselnd fünfmal unter Benutzung von Platingefäßen und Zentrifugieren. E. F. SMITH u. W. K. VAN HAAGEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1789).

Auf S. 251, Z. 7 im 3. Absatz v. u. lies: — *Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.* **44**, (1887) Nr. **5**, 281.

Zu S. 251, Z. 8 im 3. Absatz v. u. — 3. Durch Schm. von $KHFl_2$ mit $NbFl_5$. SCHILLER (26); RUFF u. SCHILLER.

Zu S. 251, Z. 7 v. u. im 3. Absatz v. u. — Isomorph mit der ThC-Verb. W. METZENER (*Ber.* **46**, (1913) 983).

Zu S. 251, Z. 5 v. u. im 3. Absatz v. u. — Schm. ohne Farbenänderung. SCHILLER (45).

Zu S. 251, Z. 3 v. u. im 3. Absatz v. u. — Löslichkeit in W. 1 : 12. E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 158).

Zu S. 251, Ende des 3. Absatzes v. u. — Die Löslichkeit der bei 120° getrockneten Verb. in W., KFl und HFl ist erheblich größer als die der Ta-Verb. Sie nimmt ab mit steigender KFl- und sinkender HFl-Konz., außerordentlich zu mit steigender Temp. (von 18° bis 85° etwa um den vierfachen Betrag). Bodenkörper ist die unzers. Verb. beim Schütteln mit 10.95 %ig. HFl bei 16° und einer Konz. von 4.33 % $NbFl_5$, 2.32 KFl, 10.43 HFl. Sie krist. auch beim Erkalten der 85° w. Lsg., die $KNbOFl_5$ und ein anderes Oxyfluorid [s. unter C¹.] enthält. Schon bei einer Konz. unterhalb 3.9 % freier HFl (alles übsch. KFl in Lsg. als $KHFl_2$ vorausgesetzt) entsteht K_2NbOFl_5,H_2O. Die Gleichgewichtskonz. einer Lsg. mit dieser Verb. und K_2NbFl_7 als Bodenkörper ist bei 7.07 $NbFl_5$, 5.33 KFl, 4.34 HFl, entsprechend etwa 11.42 % K_2NbFl_7, 1.37 $KHFl_2$, 3.95 HFl, erreicht; jedoch werden schon durch eine geringe Erhöhung der KFl-Konz. diese Zahlen auf 4.31 % K_2NbFl_7 neben 5.91 $KHFl_2$ und 3.88 HFl herabgedrückt. SCHILLER (33); RUFF u. SCHILLER (342).

C. *Kaliumnioboxyfluoride.* C¹. *Allgemeines.* — So lies im 2. Absatz auf S. 252 und fahre fort: — K_2NbOFl_5,H_2O entsteht beim Lösen von K_2NbFl_7 überwiegend [s. unter A]. In 85° w. W. und bei einer Konz. von 30.69 % $NbFl_5$, 14.68 KFl, 0.35 HFl ist Bodenkörper neben den Blättchen von $KNbOFl_5,H_2O$ ein in Würfeln kristallisierendes Oxyfluorid. Läßt man die diese beiden Kristallarten enthaltende Lsg. in der Kälte verdunsten, so verwandeln sich mit zunehmender HFl-Konz. auch die Blättchen des Oxyfluorids in Würfel. Vielleicht ist dies Prod. eine Zwischenform zwischen K_2NbOFl_5,H_2O und K_2NbFl_7, deren Existenzgebiet von etwa 0.35 bis 4.3 % HFl reichen würde. Ein weiteres Oxyfluorid mit höherem KFl-Gehalt scheint beim Schütteln von K_2NbFl_7 mit 7.4 %ig. KFl-Lsg. bei 16° zunächst aufzutreten. SCHILLER; RUFF u. SCHILLER.

C². *Einzelne Verbindungen.* — Nun folgen C, a) bis C, e) auf S. 252 bis 254 mit folgenden Ergänzungen:

c) K_2NbOFl_5. β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Zu S. 252, Z. 6 v. u. — Isomorph mit der ThC-Verb. METZENER.

Zu S. 253, Ende des 1. Absatzes. — Geht unter der verdunstenden saueren Mutterlauge in K_2NbFl_7 über. SCHILLER; RUFF u. SCHILLER.

Zu S. 253, Ende des Abschnitts c). — Gef. in dem nach MARIGNAC dargestellten 25.70 (25.73)% K, 31.20 (31.17) Nb, 5.78 (5.81) O (ber. 25.91, 31.23, 5.32). A. JOLY (*Ann. sci. Éc. norm.* [2] **6**, (1877) 140).

d) K_3NbOFl_6. — Zu S. 253, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — Isomorph mit dem NH_4-Salz. BAKER.

Auf S. 253 lies im letzten Absatz: — Gef. 34.24 (34.24)% K, 27.11 (27.16) Nb (ber. 34.31, 27.57). BAKER.

E. *Kaliumfluorid-Niobpentoxyde.* a) $KFl,Nb_2O_5,3H_2O$. — Zu S. 254, Ende des 3. Absatzes v. u.:

			PETERSEN	
K	39.1	10.29	10.67	10.51
Fl	19.0	4.99	4.88	5.15
Nb_2O_5	268.0	70.51	70.34	70.02
$3H_2O$	54.6	14.21	14.07	13.71
$KFl,Nb_2O_5,3H_2O$	380.7	100.00	99.96	99.39

Niob und Lithium.

A. *Lithiumniobate.* a) $Li_2O,Nb_2O_5.(LiNbO_3.)$ — So lies auf S. 259 im 4. Absatz und fahre fort: — Flächenreiche einachsige negative Kristalle des Korund-Ilmenit-Typus. Nach W. ZACHARIASEN $a = 5.47 \pm 0.02$ Å; $\alpha = 55°43'$. GOLDSCHMIDT (VII, 97; VIII, 150).

b) $7Li_2O,6Nb_2O_5,26H_2O$. — Nun folgen die Angaben im 4. Absatz auf S. 259.

Niob und Natrium.

B. *Natriumniobate.* B¹. *Allgemeines.* — Zu S. 259, Z. 3 im 2. Absatz v. u. — Der Mißerfolg ist auf die leichte Zersetzlichkeit durch Hydrolyse, CO_2 und freies NaOH zurückzuführen, wodurch Gemische entstehen. SMITH u. VAN HAAGEN (1788). Die mit W. aufgenommene Schmelze von Nb_2O_5 mit NaOH liefert Na_2O,Nb_2O_5 mit 5 und 7 Mol. H_2O, H. ROSE (*Pogg.* **113**, (1860) 105), richtig mit 6 und 9 Mol. RAMMELSBERG (*Pogg.* **136**, (1869) 366; *J. prakt. Chem.* **108**, (1869) 77). Außerdem besteht $3Na_2O,2Nb_2O_5,24H_2O$, ROSE; sowie die nach langem Schm. von Nb_2O_5 mit Na_2CO_3 erhaltene Verb. $3Na_2O,Nb_2O_5$ und das saure Salz $4Na_2O,5Nb_2O_5,40H_2O$. CO_2 fällt aus $NaNbO_3$-Lsg. $Na_2O,4Nb_2O_5,5H_2O$. RAMMELSBERG. ROSES Salze enthielten jedenfalls Ti oder Ta oder beide, da sie mit CO_2 einen gallertartigen Nd. gaben. SMITH u. VAN HAAGEN (1787).

Zu S. 259, Ende des 2. Absatzes v. u. — Auch M. H. BEDFORD (*Columbates, Thesis Univ. Penn., Easton* **1905**, 12 [II]). B², b, γ) und B², d) sind bestimmte und wohl definierte Salze, die sich ineinander überführen lassen. Verbb. mit andern Verhältnissen von $Na_2O : Nb_2O_5$ gibt es unzweifelhaft, wenn auch die ziemlich unwahrscheinlichen in der Literatur wohl Gemengen [Entstehung s. vorher] zukommen. E. F. SMITH u. W. K. VAN HAAGEN (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 1788). Wenig A. fällt aus der Lsg. von B², b, γ) wohl ein saures Salz, das durch überschüssigen A. in ein Gemenge von B², b, γ) und B², d) übergeht. SMITH u. VAN HAAGEN (1787). — B. von nadelförmigem [welchem?] s. unter $NbFl_5$ [S. 901]. — Aus 2 Mol. Na_2CO_3 werden durch 1 Mol. $Nb_2O_5(Ta_2O_5)$ bei 880° und einem CO_2-Teildruck von 0.07 Atm. 1.891 (0.727) Mol. CO_2 verdrängt. Nb_2O_5 hat größere Avidität zu Na_2O als Al_2O_3, TiO_2, Ta_2O_5 (mit abnehmender Avidität). D. G. GERASSIMOFF (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 340).

B[2]. *Einzelne Verbindungen.* — Auf S. 260 ist nach dem ersten Absatz einzufügen:

a[a]). $3Na_2O,4Nb_2O_5$ bis $4Na_2O,5Nb_2O_5$. — Eine zwischen diesen beiden Formeln liegende Zus. weisen Kristalle auf, die bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge von b, γ) anschießen und löslicher als b, γ) sind. SMITH u. VAN HAAGEN (1787).

b) Na_2O,Nb_2O_5. — Hier hinter füge auf S. 260, 2. Absatz ein: — *Oder* $NaNbO_3$. *Natriummetaniobat.*

β) *Wasserfrei.* — Gleich hier hinter lies im 3. Absatz auf S. 260: — 1. Man schm. übsch. Na_2CO_3 mit Nb_2O_5 1 Stde. im Pt-Tiegel, laugt mit wenig k. W., wäscht kurze Zeit damit, filtriert und glüht über dem Teclubrenner. T. BARTH (*Norsk geol.* 8, (1925) 213).

Zu S. 260, Z. 5 im 3. Absatz. — 2. Durch Glühen von d). Zum Austreiben der letzten Spuren H_2O ist wenigstens 10stündiges Erhitzen auf 800° in einem trocknen Luftstrom nötig. Quarz wird etwas angegriffen, ohne daß das Salz schm. SMITH u. VAN HAAGEN (1793).

Zu S. 260, Z. 4 v. u. im 3. Absatz. — Nach (1) fein kristsch. doppelbrechendes Pulver. Perowskit-Typus (pseudokubisch). Jedenfalls rhombisch (Achsenverhältnis etwa $1:1:{}^1/_2\sqrt{2}$). Gitterkonstante a = 3.890 Å; Nb-O-Abstände 1.95 Å; Ionenradius von Na 0.98, Nb 0.69, O 1.32. Anzahl Mol. in Elementarwürfel ber. 0.99 (D. 4.53). GOLDSCHMIDT (VII, 43, 77, 79).

Zu S. 260, Z. 3 v. u. im 3. Absatz. — S_2Cl_2 treibt aus der erhitzten Verb. Nb als $NbCl_5$ oder $NbOCl_3$ aus, vollständig nur, wenn man den Rückstand mit etwas salzsaurem W. befeuchtet, trocknet, von neuem mit S_2Cl_2 behandelt und dies mehrmals wiederholt. Die Luft wird aus dem App. durch CO_2 entfernt, das zugleich für S_2Cl_2 als Träger dient. SMITH u. VAN HAAGEN (1791, 1795).

γ) *Mit 7 Mol. H_2O.* — Zu S. 260, Z. 4 im 4. Absatz. — Man glüht ein Gemenge von geglühtem Nb_2O_5 mit der 5- bis 6fachen Menge $NaHCO_3$ gelinde, schm. schließlich, behandelt die klare Schmelze mit W. und wäscht den Rückstand mit kleinen Mengen k. Wassers. SMITH u. VAN HAAGEN (1790).

Zu S. 260, Z. 6 v. u. im 4. Absatz. — [Darst. 3.] SMITH u. VAN HAAGEN (1784). — 3[a]. Man dampft die Mutterlauge von d) langsam in einer Platinschale unter häufigem Rühren auf die Hälfte ein, wobei über ihr eine CO_2-Atm. aufrecht erhalten wird, kühlt die klare Fl. ab, impft sie mit einer Spur Kristallen von b, γ), wäscht mehrere Male mit kleinen Mengen k. W. unter jedesmaligem Zentrifugieren und trocknet in CO_2-freier Luft. SMITH u. VAN HAAGEN (1787, 1790). — 3[b]. Man behandelt die Mutterlauge, in der sich Kristalle von d) befinden, wie unter 3[a]. konz. und läßt abkühlen. SMITH u. VAN HAAGEN (1788). — 4. Man glüht d) und zieht das frei gewordene Na_2O ($7Na_2O,6Nb_2O_5 \rightleftarrows 6(Na_2O,Nb_2O_5 + Na_2O)$ durch W. oder besser verd. HCl aus. Gef. Glühverlust 0.4124 g aus 1.5042 g, Rückstand nach dem Ausziehen mit HCl 1.0454 g aus 1.3953 g mit 74.92% $NaNbO_3$ u. 21.52 H_2O (ber. für 12 bzw. 31 : 76.06 u. 21.55). SMITH u. VAN HAAGEN (1785).

Zu S. 260, Z. 2 v. u. im 4. Absatz. — Kurze gedrungene trikline, bis 7 mm große, u. Mk. diamant- oder sargförmige Kristalle. Weit löslicher als d). SMITH u. VAN HAAGEN (1786). Umkrist. aus W. liefert gewöhnlich ein teilweise amorphes und sehr ungleichförmiges Prod. SMITH u. VAN HAAGEN (1785). [Ausnahme s. bei den Analysen.]

Zu S. 260, Ende des 4. Absatzes. — Im Dampfbade gehen etwa 5 Mol. H_2O fort. Beim Erhitzen zerfallen die Kristalle nicht, sondern schrumpfen nur

unter Beibehaltung ihrer Form und werden ganz hart. Wird beim Glühen gelb, aber backt selbst bei 1000° nicht zusammen. W., das auf die geglühte M. gegossen wird, behält die neutrale Rk. [Unterschied von d).] NaCl fällt aus der Lsg. einen kristsch. Nd., wahrscheinlich d). Über die Einw. von A. auf die Lsg. s. oben unter B[1]. SMITH u. VAN HAAGEN (1786).

Auf S. 260 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

			SMITH u. VAN HAAGEN		
			nach (3)	(3b)	umkrist.
Na_2O	62	13.65	13.53	13.42	13.58
Nb_2O_5	266.2	58.61	58.80	58.63	58.56
$7H_2O$	126	27.74	27.59	27.80	27.98
$Na_2O,Nb_2O_5,7H_2O$	454.2	100.00	99.92	99.85	100.12

Das Umkrist. erfolgte aus W. von etwa 65° unter Ausschluß von CO_2 der Luft bei Atm.-Druck über konz. H_2SO_4. SMITH u. VAN HAAGEN (1785).

d) $7Na_2O,6Nb_2O_5,31H_2O$. — Zu S. 261, Z. 7 im 3. Absatz. — Weniger NaOH und sehr gründliches Waschen liefern wenig oder kein Salz d). Das Krist. des gut gewaschenen Nd. kann durch Zusatz von etwas NaOH oder Na_2CO_3 zu seiner Lsg. beschleunigt werden. SMITH u. VAN HAAGEN (1784). — 1a. Scheint durch neutrale Verbb. (wie NaCl) aus der Lsg. von b, γ) abgeschieden zu werden. SMITH u. VAN HAAGEN (1787).

Zu S. 261, Z. 7 v. u. im 3. Absatz, Ende von Darst. 2. — ROSE; BEDFORD (I; II, 11).

Zu S. 261, Z. 6 v. u. im 3. Absatz (Darst. 3.) — Man wäscht das übsch. Na_2CO_3 aus der Schmelze mit W. aus, saugt ab, löst in W., salzt mit etwas Na_2CO_3-Lsg. aus, wäscht das feine Pulver mit wenig k. W. und trocknet an der Luft. BEDFORD (II, 12).

Zu S. 261, Z. 4 und 3 v. u. im 3. Absatz. — Sehr beständig. Gibt beim Glühen nur H_2O ab. Bildet leicht übersättigte Lsgg. BEDFORD (II, 6). Nadeln oder schlanke Prismen, oft mkr. Wird beim Erhitzen zitronengelb, stärker mit steigender Temp., beim Abkühlen wieder weiß; backt etwas zusammen, schm. aber selbst bei 1000° nicht. Die geglühte M. gibt an W. Na_2O ab, weil der Zerfall $7Na_2O,6Nb_2O_5 \rightleftarrows 12NaNbO_3 + Na_2O$ eintritt, der auch in wss. Lsg. erfolgt. [S. Darst. 3., 3a., 3b. und 4. von b, γ).] Wl. selbst in h. W. CO_2 trübt die Lsg. nicht, scheint aber die Hydrolyse über b, γ) fortzutreiben. SMITH u. VAN HAAGEN (1784, 1786). Wird durch A. aus wss. Lsg. mit 31 Mol. H_2O abgeschieden. BEDFORD (I; II, 7).

Zu S. 261, Ende von Abschnitt B, d). — Gef. in dem durch Fällen der wss. Lsg. (des nach (1) dargestellten) mit A. erhaltenen 16.43 (16.62)% Na_2O, 61.90 (62.24) Nb_2O_5, 21.73 (21.46) H_2O, Summe 100.06 (100.32) (ber. für das Salz mit 31 H_2O 16.69, 61.85, 21.46). BEDFORD (II, 7).

Niob und Baryum.

A. *Baryumniobate.* b) $7BaO,6Nb_2O_5,18H_2O$. — Zu S. 263, Ende des 2. Absatzes. — Der Glühverlust ist H_2O. BEDFORD (II, 8).

Niob und Calcium.

A. *Calciumniobate.* a) CaO,Nb_2O_5. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 263 im letzten Absatz, laß die Verb. a) folgen und ergänze auf S. 264 nach dem 1. Absatz:

β) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. *Bzw.* $Ca(NbO_3)_2,{}^1/_2H_2O$. — [Im Original $CaNbO_3,{}^1/_2H_2O$.] — Wesentlicher Bestandteil des *Pyrochlors.* D. 4.1 bis 4.4. Das Vol. ist 0.47 bis 0.43 der Summe der Vol. der Bestandteile. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* 59, (1923/4) 192).

b) $2CaO,Nb_2O_5$. *Bzw.* $Ca_2Nb_2O_7$. *Calciumpyroniobat.* — Wesentlicher Bestandteil [im Original $CaNb_2O_7$] des *Koppits.* SASLAWSKY (178). — So lies auf S. 264, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 264, Ende des 2. Absatzes. — D. 4.45 bis 4.56. Das Vol. ist 0.51 bis 0.50 der Summe der Vol. der einfachen Körper. SASLAWSKY (178).

G. *Niob, Calcium, Natrium und Fluor.* — So lies auf S. 265 im vorletzten Absatz und fahre gleich fort: — a) *Natriumfluorid-Calciumniobat.* $NaFl,Ca(NbO_3)_2$ *oder* $NaFl,3CaNb_2O_6$. — Ist vielleicht die Grundform, aus der *Pyrochlor* [s. unter Di, Ce, La, Ta, Nb] entsteht. G. T. PRIOR bei C. DOELTER (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**, III[1], 97).

b) *Natriumcalciumnioboxyfluorid.* $NaCaNb_2O_6Fl$. — Nun folgen der vorletzte und letzte Absatz von S. 265.

Niob und Aluminium.

A. *Niobaluminium.* — Zu S. 268, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Aluminothermisch erhaltenes: Kubisch; a = 4.191 Å; 4 At. im Elementarparallelepiped. S. v. OLSHAUSEN (*Z. Kryst.* **61**, (1925) 463).

Niob und Titan.

A. *Titanosoniobat.* — So lies auf S. 268 im 3. Absatz, laß diesen folgen und ergänze:

B. *Calciumtitanatniobat.* — [Im wesentlichen.] — Allgemeine Formel $6RO.TiO_2$, $2RO.2TiO_2,RO.Nb_2O_5$. — *Dysanalyt.* [S. a. unter Ce, Nb, Fe, Ti, Ca, Na.] — Von Vogtsburg im Kaiserstuhl, D. 4.26, Härte 5.5, enthält (die ersten Zahlen Mittel aus 3, die letzten aus 3, 2 oder 1 Analyse) 21.63 (23.51) % CaO, 48.31 (38.70) TiO_2, 16.12 (25.99) Nb_2O_5; außerdem je 3 bis 5.7 % Na_2O, FeO und Ce_2O_3, sowie sehr wenig K_2O, Al_2O_3, MnO, SiO_2. E. HUGEL (*Über den Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl, Dissert., Freiburg* **1912**, 26; *N. Jahrb. Miner.* **1913**, I, 208).

C. *Natriumniobat-Calciumtitanat.* — Mischkristalle liegen im *Dysanalyt* vor. Pseudokubisch. Perowskit-Struktur. Kantenlänge des Würfels 3.826 Å. T. BARTH (*Norsk. geol.* **8**, (1925) 210); auch bei V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* **1926**, Nr. **8**, 154).

Niob und Silicium.

In diesem Abschnitt lies auf S. 268:

A. *Calciumsilikatoxyniobat.* $CaSiO_3,Ca(OH)_2(NbO_3)_2$. — [Im wesentlichen.] — *Endeiolith* in kleinen Oktaedern, meist dünntaflig, ziemlich oft Zwillinge nach dem Spinellgesetz. Bruch muschlig bis splittrig, Härte 4. D. (in Benzol) nach MAUZELIUS 3.44. Dunkel schokoladenbraun, nur in dünnen Splittern rotbraun durchsichtig. Glasglanz. In Dünnschliffen strohgelb, völlig isotrop, von vielen unregelmäßigen Sprüngen durchzogen. — Gef. von MAUZELIUS 0.43 % K_2O, 3.58 Na_2O, 7.89 CaO, 0.76 TiO_2, 11.48 SiO_2 [SiO_2 vermutet], 0.37 MnO, 2.81 Fe_2O_3, 3.78 ZrO_2, 4.43 Ce_2O_3, 59.93 Nb_2O_5, 0.69 Fl, 4.14 H_2O, zusammen 100.29, nach Abzug von 0.29 % O = 100.00. Daraus wird die Formel $\overset{II}{R}SiO_3,\overset{II}{R}(OH)_2Nb_2O_6$ hergeleitet. G. FLINK (*Medd. Grönl.* **24**, (1899) 9; *Z. Kryst.* **34**, (1901) 680).

B. *Calciumniobfluorsilikat.* — Es folgt der vorletzte Absatz von S. 268.

C. *Natriumtitanosiliconiobat.* — [Im wesentlichen.] — Gleich hier hinter füge auf S. 268, Z. 1 des letzten Absatzes ein: — $7Na_2O,2TiO_2,10SiO_2,3Nb_2O_5,7H_2O$. — Dann ergänze die Angaben über *Epistolit* auf S. 268 bis S. 269, Z. 3 v. o., durch:

Zu S. 268, letzte Zeile. — Gibt über H_2SO_4 der D. 1.835 bei 22° in 1 Stde. 0.66 % H_2O ab, in 22 Stdn. 1.57, in 143 Std. 1.83. Nimmt an feuchter Luft 0.74 % mehr H_2O wieder auf. Verliert im feuchten Luftstrom bei 65° 1.23 % H_2O, 120° 2.90, 170° 6.35, 195° 7.16, 240° 7.92, 310° 8.86, 345° 9.10, 390° 9.40, 400° 9.47, sodaß die Kurve keinen Knick zeigt und daher kein Konstitutions-H_2O vorliegt, also obige Formel gerechtfertigt ist. Gewichtsverlust bei 130° im trocknen Luftstrom 6.18 %. Danach werden in 14 Stdn. 3.20 % W., in 326 : 3.50 an feuchter Luft wieder aufgenommen; von dem bei 390° im feuchten Luftstrom erhitzten Epistolit nach 16 Stdn. 0.99 %, nach 89 : 1.14, nach 929 : 1.58. F. ZAMBONINI (*Atti Napoli* [2a] **14**, (1908) 69). [Auch bei C. DOELTER (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**, III[1], 92).]

Niob und Wolfram.

Niobwolframsäure. — Zu S. 269, Z. 13 v. o. — Besteht wahrscheinlich. W. GIBBS (*Am. J. Sci. (Sill.)* [3] **14**, (1877) 63).

Niob und Uran.

Diesen Abschnitt auf S. 269 lies folgendermaßen:

S. a. unter Ta, Nb, U.

A. *Uraniniobat.* — Wesentlicher Bestandteil des *Ånnerödit* [s. unter Y, Nb, U].

B. *Uranylnioboxalat.* — Verb. A. auf S. 269.

C. *Natriumuranoniobat.* — Verb. B. auf S. 269.

D. *Niob, Uran und Titan.* a) *Uranititanatniobat.* [Oder *Urano-Verbb.*?] — Wesentlicher Bestandteil von *Betafit* und *Blomstrandin* [S. 329 und Nachtrag]. — *Betafit* aus den Pegmatiten der Provinz Itasy (Madagaskar). Schwarzgrüne regelmäßige Oktaeder. A. LACROIX (*Compt. rend.* **154**, (1912) 1040 [I]; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 87 [II]). Deformierte Kristalle. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **37**, (1914) 101). Radioaktiv. W. WERNADSKY (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 1353). Brechungsindex des V. von Betafo 1.925 ± 0.01, von Antaifasy 1.915 ± 0.02. Im Dünnschliff fast farblose isotrope Körner; sonst nahezu schwarze glasige Mitte, außen verwittert. E. S. LARSEN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **679**, (1921); *Z. Kryst.* **61**, (1925) 346). — Gef. von PISANI in dem von Ambolotora, D. 4.17 (Ambalahazo, D. 3.75) 26.60 (27.15)% UO_3, 18.30 (16.20) TiO_2, 34.80 (34.80) Nb_2O_5, 7.60 (12.50) H_2O; ferner 3.45 (3.12) CaO, 0.40 (Spur) MgO, 2.10 (1.50) Al_2O_3, 0.30 (0.37) SnO_2, — (0.38) PbO, 2.87 (0.50) Fe_2O_3, 1.30 (1.12) ThO_2, Spur (1.00) Ta_2O_5, 0.60 (1.00) $(La,Ce,Di)_2O_3$, 0.90 (—) $(Y,Er)_2O_3$; Summe 99.22 (99.64). LACROIX (I; II, 234). [Die erste Analyse auch bei T. P. WAITES (*Chem. N.* **113**, (1916) 248).] — Etwas Pb wahrscheinlich als letztes Prod. des Zerfalls des U-Atoms. MUGUET (*Compt. rend.* **174**, (1922) 172).

b) *Calciumuranyltitanatniobat.* — *Mendelejewit.* — In den Gängen des Pegmetatits von Transbaikalien (Sludjanka am Baikalsee, Gegend von Uluntuj). Dunkelgraue halbmetallglänzende abgestumpfte Rhombendodekaeder. Pulver rötlichbraun. D. 4.758 (4.464 kristsch.). Radioaktiv. — Gef. etwa 15% CaO, 23.5 U_3O_8, etwas Pb, Fe, seltene Erden. W. J. VERNADSKY (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 1367; *Compt. rend.* **176**, (1923) 993).

Niob und Mangan.

B. *Manganniobfluoride.* — So lies auf S. 269 im letzten Absatz und fahre fort: — a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Beim Fällen der HFl-Lsg. von Columbit mit übsch. KFl oder $KHFl_2$ scheinen sich mit K_2TaFl_7 isomorphe Doppelfluoride zu bilden. E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 158).

b) *Manganniobhydrofluorid.* — Nun folgen die Angaben auf S. 269/270.

Niob und Zink.

A. *Zinkniobate.* b) $7ZnO,6Nb_2O_5,25H_2O$. — Zum 4. Absatz auf S. 270. — H_2O-Gehalt veränderlich. — Beim Glühen geht nur H_2O fort. BEDFORD (II, 10).

C. *Zinknioboxyfluorid.* $ZnNbOFl_5,6H_2O$. — Zum 5. Absatz v. u. auf S. 270. — [Nach MARIGNAC.] Isomorph mit Zinksilicium-, -titan-, -zinnfluorid. — Bei 100° geht ein Teil, bei 180° der Rest des H_2O fort. — Gef. 17.52% Zn, 35.64 Nb_2O_5 (ber. 17.31, 35.4). RAMMELSBERG (*Pogg.* **136**, (1869) 361).

Niob und Blei.

In diesem Abschnitt auf S. 271 lies:

A. *Bleiniobat[?].* — Aus der 80% PbO enthaltenden $(NH_4)NaHPO_4$-Perle bei dunkler Rotglut u. Mk. kleine isotrope und größere optisch-anomale Oktaeder mit Felderteilung und skelettartigen Gruppen; aus der $(K.Na)B_4O_7$-Perle mit 260% PbO farblose Oktaeder mit sternförmig gruppierten Glaseinschlüssen und rhombische Nadeln mit pyramidaler Endigung, häufig Durchkreuzungszwillinge. W. FLORENCE (*N. Jahrb. Miner.* **1898**, II, 102).

B. *Bleinioboxalat.* — Es folgen die Angaben von S. 271.

Niob und Eisen.

B. *Eisenniobate.* a) *Ferroniobat[?].* FeO,Nb_2O_5[?]. — Zu S. 271, Z. 1 im (4. Absatz v. u. — Ist die Grundformel des *Mossits* [S. 331] (Niobtapiolits). W. S. SCHALLER *U. St. Geol. Surv. Bull.* **509**, 9; *Z. Kryst.* **55**, (1916) 398).

C. *Eisenniobfluoride.* — So lies auf S. 271, Z. 3 v. u. und fahre fort: — a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — S. unter Nb und Mn [S. 909].

b) *Ferroniobhydrofluorid.* — Nun folgen die Angaben auf S. 271, Z. 3 bis 1 v. u.

E. *Kaliumniobferrocyanide.* a, α) $KNb_{16}[Fe(CN)_6]_2,67H_2O$ *und* a, β) $K_2Nb_{12}[Fe(CN)_6],39H_2O$. *[?]* — So lies auf S. 272, Z. 1 im 2. Absatz. — Am Schluß des Absatzes: WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [5] 8, (1876) 479).

b) $K_9(NbO)_5[Fe(CN)_6]_6,10H_2O$. — Zu S. 272, Ende dieses Abschnitts. — Die Zahlen von ATTERBERG passen sehr gut auf $K_5Nb_3[Fe(CN)_6]_3$, $12H_2O$ (ber. 14.17 % K, 21.21 Nb, 12.56 Fe). Da leicht K verloren gegangen sein kann, ist vielleicht $K_2Nb[Fe(CN)_6],4H_2O$ (ber. 17.10, 20.61, 12.30) die Formel. WYROUBOFF (480).

Auf S. 272 lies nach dem vorletzten Absatz v. u.:

G. *Calciumferrititanatniobat.* — Hauptbestandteil des *Dysanalyt* [s. unter Ce, Nb, Fe, Ti, Ca, Na]. F. ZAMBONINI (*Rend. Accad. Napoli* **1908**; *N. Jahrb. Miner.* **1909**, I, 345).

H. *Calciumferrititanatsilikaturanatniobat.* — Ein seltene Erden enthaltendes ist vielleicht der *Wiikit* von Impilaks [s. unter Y, Ce, Ta, Nb, Fe, U, Si, Ti].

J. *Manganoferroniobat.* — Nun folgt der letzte Absatz von S. 272.

Niob und Nickel.

A. *Nickeloniobat(?).* — Zu S. 273, Z. 4 v. o. — Auch A. LARSSON (*Öfvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **52**, (1895) 711).

Niob und Kobalt.

A. *Kobaltoniobat.* CoO,Nb_2O_5 — Zu S. 273, Z. 3 in diesem Abschnitt. — Aus CoO und Nb_2O_5 bei 1100° bis 1300°. J. A. HEDWALL (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 391).

Niob und Kupfer.

C. *Cuprinioboxyfluorid.* $CuNbOFl_5,4H_2O$. — Den 3. Absatz auf S. 274 ergänze durch: — [Nach MARIGNAC.] Isomorph mit $CuTiFl_6,4H_2O$ und $CuWO_2Fl_4,4H_2O$. — Gef. 18.56 % Cu, 38.90 Nb_2O_5 (ber. 18.65, 39.36). RAMMELSBERG (362).

Niob und Silber.

A. *Silberniobate.* b) $7Ag_2O,6Nb_2O_5,6H_2O$. — Zum Abschnitt A, b) auf S. 274. — 1 Stde. auf dem Wssb. getrocknet. — Beim Glühen gehen H_2O und O fort, dessen Menge aber nicht der des Ag_2O spricht. BEDFORD (II, 9).

Auf S. 274 füge vor dem 3. Absatz v. u. ein:

Niob und Gold.

Niobpurpur. — Voraussichtlich aus Niobsäure adsorbiertes kolloides Au. — Man red. die Lsg. von Niobsäure in HCl an Pt-Kathode, versetzt die blaue Lsg. mit $AuCl_3$ und kocht. — Purpurner Nd. Färbt Glasfluß violettrot. A. STÄHLER (*Ber.* **47**, (1914) 842). [S. a. S. 896.]

Niob und Quecksilber.

Gleich hierunter füge auf S. 274 ein:

A°. *Niobamalgam(?).* — Läßt sich nicht darstellen. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 145).

Niob und Zirkonium.

Diesen Abschnitt auf S. 275 lies folgendermaßen:

A. *Zirkoniumniobate.* a) *Von zweifelhafter Zusammensetzung.* — Hauptbestandteile des *Tyrrhit.* — Aus Alabaschka bei Warsinsk pomeranzengelbe kleine Oktaeder. G. Rose. Im Granit von S. Piero auf Elba. G. vom Rath. Aus San Miguel (Azoren) grünlichgoldgelbe kleine Oktaeder. E. Pachecco do Canto e Castro (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 310).

b) $ZrO_2,5Nb_2O_5$. — Nun folgt der erste Absatz von S. 275.

B. *Niob, Zirkonium, Silicium.* — Nb-haltige natürliche Zirkoniumsilikate (wie Malakon) s. S. 766.

C. *Natriumzirkoniumoxyfluorid-Calciumsilikatzirkonatniobat.* — *Wöhlerit.* — Hat die Formel $(Na_2,H_2)_2Zr_2O_4Fl_4,12CaSiO_3,CaZr_2O_6,{}^2/_3Ca(NbO_3)_2$, W. C. Brögger (*Z. Kryst.* **16**, (1890) *Spez. Teil,* 355); $2.5Na_2O,10CaO,3ZrO_2,3Fl,10SiO_2,Nb_2O_5$, G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **3**, (1909) 903), also $Na_5Ca_{10}Zr_3Fl_3Si_{10}Nb_2O_{24}$ [Fe auf S. 275 ist Druckfehler für Fl]; $Na_2(Si,Zr)O_3.4R''(Si,Zr)O_3,2NaNbO_3,4R''(NbO_3)_2$. C. F. Rammelsberg (*Die chem. Natur der Miner., Berlin* **1886**, 84). [S. a. Rammelsberg (*Handb. Mineralchem., 2. Aufl., 2. Ergänz., Leipzig* **1895**, 456).] Feste Lsg. von Metasilicaten, -zirkonaten und -niobaten des Na und des Ca, in der ein kleiner Teil O durch Fl ersetzt ist. F. Zambonini bei C. Doelter (*Handb. Mineralchem., Dresden u. Leipzig* **1913**, III[2], 169). Citronengelbe Täfelchen, D. 3.48, Härte 6, von Monts Chibines ergeben die Formel $[12R(Si,Ti,Zr)O_3.R(Nb,Ta)_2O_6],0.05[\{Fe(Ce)\}Fl_6],0.5H_2O$, worin $R = Ca,Fe^{II},Na_2,K_2,Mg$. G. Tschernik (*Cr. Russ.* **1923**, 37; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1926**, I, 126). — Aus Langesundfjord, Scheerer (*Pogg.* **59**, (1843) 327); am häufigsten auf der Insel Skudesundskjär bei Barkevik. Brögger (365). [Vgl. a. Weibye (*Karsten u. v. Dechens Archiv* **22**, (1848) 538; von Zepharovich (*Miner. Lex.* **1873**, 344; **1893**, 264).] – Monoklin [schon N. B. Möller (*Nyt Mag. Naturv.* **10**, (1859) 228)]; a : b : c = 1.0549 : 1 : 0.7091; $\beta = 109^\circ 15'$. Des Cloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, (1868) 425). 1.0536 : 1 : 0.7088; $\beta = 108^\circ 57'$. C. Morton (*Z. Kryst.* **16**, (1890) 355). Meist undeutliche Tafeln oder Prismen. Es sind zahlreiche Formen beobachtet. (100) : (110) = *44°53′; (001) : (100) = *70°45′; (100) : (101) = *43°18′. Manchmal polysynthetische Zwillingsbildung nach {100}. Des Cloizeaux. Zahlreiche ausführliche Messungen bei Morton. Härte 5 bis 6. D. 3.41. Scheerer. D. 3.44, Cleve; 3.45(?), Härte 5. Fettglänzend. Tschernik. Deutlich, wenn auch unvollkommen spaltbar nach der Symmetrieebene. Äußerst spröde, Bruch kleinmuschlig, splittrig. Lebhaft honiggelb, wachsgelb, weingelb bis schwefelgelb, seltener tief bräunlichgelb und fast farblos. Durchsichtig. Bruchstücke von harzähnlichem Aussehen. $2H_a = 90^\circ 53'$ (Li), $91^\circ 18'$ (Na), $91^\circ 57^\circ$ Fl; $2H_o = 122^\circ 9', 121^\circ 42', 121^\circ 15'$; $2V = 78^\circ 18', 78^\circ 37', 78^\circ 49'$. Dispersion der optischen Achsen klein, $\rho < \upsilon$. Brögger (359). — Analyse s. auf S. 196; ältere von Th. Scheerer (*Pogg.* **59**, (1843) 327; **72**, (1847) 565); R. Hermann (*Bull. soc. Nat. Moscou* **38**, (1865) 465; *J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 125). — Gef. von P. T. Cleve an sehr reinem Material 7.50% Na_2O, 26.95 CaO, 16.11 ZrO_2, 2.98 Fl, 30.12 SiO_2, 12.85 Nb_2O_5; außerdem 0.12 MgO, 1.00 MnO, 1.26 FeO, 0.48 Fe_2O_3, 0.66 $(La,Ce,Di)_2O_3$, 0.42 TiO_2, 0.74 H_2O, Summe 101.19, ab 1.24% O (äq. Fl) = 99.95. Das Fl ist als ZrO_2Fl_2 vorhanden. Brögger (360). — Gef. in gelbem, fettglänzendem, sprödem von Langesundfjord, D. 3.45(?), Härte 5: 7.67 Na_2O, 26.78 CaO, 18.25 ZrO_2, 2.80 Fl, 30.11 SiO_2, 12.80 Nb_2O_5; außerdem 0.16 MgO, Spur Al_2O_3, 0.57 MnO, 0.70 FeO, Spur Fe_2O_3, Spur Ce_2O_3, 0.26 H_2O; Summe 100.10, nach Abzug von 1.18 O (äq. Fl) 98.92. Tschernik. Der von Brevig enthält nach dem Absorptionsspektrum der Nitrate noch U, Di, Er, Soret's X, Sm und zwei unbekannte Körper. G. Krüss u. L. F. Nilson (*Ber.* **20**, (1887) 2142).

D. *Niob, Zirkonium, Eisen.* a) *Legierung.* — Wie Zr-Fe [S. 778] für Glühfäden geeignet. J. L. Brown (*Am. P.* 1151160).

b) $Na_5Ca_{10}Fe_3Zr_3Si_{10}Nb_2O_{24}$. — Nun folgt der 3. Absatz von S. 275.

TANTAL.

Literatur, Geschichte, Vorkommen. — Zu S. 276, Z. 2 v. o. — J. ESCARD, Le Tantale, gisements, propriétés, applications. — Kurze zusammenfassende Artikel: H. HELLER (*Prometheus* **30**, (1918) 4); IRMANN (*J. Chem. Education* **2**, (1925) 1168). Im wesentlichen Wiederholung der Angaben von W. v. BOLTON (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 47) bei J. NORDENSKIÖLD (*Tek. Tidskr.* **35**, (1905) 26). — TaC sind nach E. WIEGER „gediegenes Tantal" aus dem Ural (Nischne-Tagilsk) und „Tantaldioxyd" von BERZELIUS, ersteres wohl ein Kunstprod. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **8**, 45). [Vgl. a. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **4**, 19; *Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 38, Fußnote 3.)] *Azorit* soll fast reines Calciumtantalat sein.

Tantal und seine Verbindungen im allgemeinen.

A. *Darstellung.* a) *Verarbeitung der Mineralien auf Tantalverbindungen.* — Zu S. 276, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Durch Fällen der HFl-Lsg. mit $KHFl_2$ ist nur allmähliche Trennung durch häufiges Krist. zu erreichen. MEIMBERG u. WINZER.

Zu S. 276, Ende des vorletzten Absatzes. — Man salzt aus HFl-Lsg. K_2TaFl_6 durch KCl (oder eine mit HCl versetzte KFl-Lsg.) aus, wobei Nb, Fe, Mn durch die frei werdende HCl in Lsg. bleiben. Man löst fein gepulverten Niobit oder Tantalit in gleichen Teilen konz. HFl unter Einleiten von gespanntem Dampf (3 bis 4 Atm.) und ständigem Rühren, fällt die geklärte w. Lsg. mit einer konz. Lsg. von so viel KCl, daß nur Ta fällt, verarbeitet K_2TaFl_6 auf Ta_2O_5,aq., reinigt, löst in HFl und fällt mit KCl. Das K_2TaFl_6 wird fast frei von Nb, völlig durch Umkrist. aus HFl-haltigen W., dem zur Erhöhung der Löslichkeit etwas HCl zugesetzt ist. E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 158). — In einem Gemisch der Chloride wird nur $TaCl_5$, nicht $FeCl_3$ hydrolysiert. H. SP. COOPER für KEMET LABORATORIES COMP. INC. (*Am. P.* 1507987, 8. 6. 1922).

Zu S. 277, Ende des 1. Absatzes. — Man red. die Erze bei möglichst niedriger Temp., entfernt das Fe mit verd. Säure, erhitzt den Rückstand mit Kohle und einem Alkalisalz, z. B. Na_2CO_3 im geschlossenen Gefäß oder in einer neutralen oder redd. Atm. zu heller Rotglut, zieht mit verd. H_2SO_4 aus und arbeitet die Lsg. in üblicher Weise auf. A. W. GREGORY (*Engl. P.* 251527, 20. 10. 1925). Schm. von Erz, Red.- und Flußmittel unter Zusatz von Borat oder Borsäure s. unter Ta und B.

b) *Verarbeitung der Verbindungen auf Tantal.* b[1]) *Darstellung und Reinigung von kristalloidem Tantal.* α) *Darstellung.* — So lies auf S. 277, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 277, Z. 6 von Darst. 2. im 2. Absatz. — Durch Red. im Vakuumröhrenofen mittels fein verteilten C, der aus Lampenruß durch sehr starkes Erhitzen in der Leere oder durch Graphitieren erhalten ist. W. C. ARSEM (*Am. P.* 979363; *Met. Chem. Engng.* **9**, (1911) 111). Bei der Red. von Ta_2O_5 mit C tritt (Metall im Überschuß) ein Gleichgew.-Druck bei 1270° < 0.1 mm auf. R. E. SLADE u. G. I. HIGSON (*Rep. Brit. Assoc.* **1913**; *Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 92; *Chem. Ztg.* **38**, (1914) 358; *J. Chem. Soc.* **115**, (1919) 211).

Zu S. 278, Z. 15 v. o. (Darst. 3.). — Aus Ta_2O_5 aluminothermisch. H. GOLDSCHMIDT (*Z. angew. Chem.* **1898**, 823). [Dann folgen die weiteren Angaben auf S. 278 unter Darst 3.] [S. dazu Nb und Al, S. 268].

Zu S. 278, Ende von Darst. 3. — 3[a]. Durch Red. von Ta_2O_5 mit H im el. Ofen nicht zu erhalten, weil Ta_2O_5 schm. und fortläuft. H. VON WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 215).

Auf S. 278 schließe an Darst. 5., Z. 7 v. u. im 1. Absatz an:

6. Aus Ta_2O_5, Alkali- oder Erdalkalihalogenid und Alkalimetall wie Zr [S. 654]. CACHEMAILLE. — 7. Aus $TaCl_5$ durch Al im luftfreien Schießrohr bei 300° unvollkommen, wohl infolge örtlicher Überhitzung. Trennung durch schm. KOH, das in N nur schwierig angreift. O. RUFF u. FR. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 1, 18). — 8. Aus K_2TaFl_7 durch CaC_2. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 446). — 9. Aus mit H stark verd. $TaCl_5$-Dampf einkristsch. auf W-Einkristallen. H. FISCHVOIGT u. F. KOREF (*Z. techn. Phys.* **6**, (1925) 296). — 10. Elektrol. wie Nb [S. 892]. BOUHARD.

β) *Reinigung.* — S. a. S. 277, Darst. 2.; S. 278, Darst. 4. — 1. Man preßt das Pulver zu zusammenhängenden M.M. und erhitzt unter dem Schmp. im Hochvakuum. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 397641, 17. 10. 1922). Fast rein (99.5%ig), wenn man das durch Red. der Doppelfluoride mit K oder Na, sowie Waschen mit W. und verd. Mineralsäuren erhaltene zu Stäben preßt und im el. Vakuumofen schm. C. W. BALKE (*Chem. Met. Engng.* **27**, (1922) 1272). [Vgl. S. 278, Z. 20 v. u. im 1. Absatz.] — 2. Elektrolysiert man K_2TaFl_7-Schmelze mit Anoden aus unreinem Ta, so fallen C, Ta_2O_5 und andere Verunreinigungen zu Boden. E. WEINTRAUB für GENERAL ELECTRIC CO. (*Am. P.* 947983 (1906); *Met. Chem. Engng.* **8**, (1910) 150).

b[2]) *Darstellung von kolloidem Tantal.* — Es folgen Z. 7 bis 1 v. u. im 1. Absatz auf S. 278.

c) *Herstellung von Legierungen.* — Man mischt die gepulverten Metalle, preßt und erhitzt im Hochvakuum. SIEMENS & HALSKE A.-G.

B. *Atom, Wertigkeit und Charakter.* a) *Atom.* α) *Atomgewicht.* — So lies auf S. 278, Z. 3 v. u. und fahre fort: — Praktisches für 1927 [wie bisher] 181.5. DEUTSCHE ATOMGEW.-KOMMISSION (*Ber.* **60**, (1927) 1).

Zu S. 279, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — $TaCl_5$ ist ungeeignet, weil es in einem Gefäß mit eingeschliffenem Verbindungsstück oder im zugeschm. Rohr wegen der Diffusion von Feuchtigkeit durch den Schliff und der Verflüchtigung von Glas nicht genau genug gewogen werden kann. G. W. SEARS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1587).

Auf S. 279 füge an den 1. Absatz an: — β) *Sonstiges.* — Ordnungszahl 73.

b) *Wertigkeit.* — Zu S. 279, 2. Absatz. — Außer Fünfwertigkeit sind Zwei- und Dreiwertigkeit erwiesen. Vierwertigkeit ist wahrscheinlich. [S. vor allem Ta und Cl.] — Zweiwertig in Verbb. wie $H[Ta_3Cl_7,H_2O],3H_2O$. K. LINDNER u. H. FEIT (*Ber.* **55**, (1922) 1462; *Z. anorg. Chem.* **137**, (1924) 69); K. LINDNER (*Z. anorg. Chem.* **160**, (1927) 57). Es liegt wohl Dreiwertigkeit vor. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 19).

c) *Charakter.* — So lies auf S. 279 nach dem 2. Absatz und fahre fort: — Das Ta ähnelt dem Nb wie das Hf dem Zr aus denselben Gründen (S. 794). G. v. HEVESY (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 224). — Bau der Ionen und Folgerungen: H. G. GRIMM (*Z. physik. Chem.* **101**, (1922) 403, 410). — Atomfarbe des fünfwertigen farblos, wie auch das Oxyd. F. K. v. BICHOWSKY (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 505). — Ist aufzufassen als Cb(Nb)Y; führt mit Ti zum Io. H. COLLINS (*Chem. N.* **121**, (1920) 219, 243). Ta ist vielleicht der Mutterstoff der ganzen Umwandlungsreihe der seltenen Erdelemente. K. FAJANS (*Ber.* **46**, (1913) 436).

C. *Eigenschaften.* b) *Physikalische Eigenschaften von möglichst reinem Tantal.* α) *Struktur und mechanische Eigenschaften.* — So lies auf S. 279 im letzten Absatz.

Zu S. 279, letzte Zeile. — Zur Gewinnung von kompaktem erhitzt man [vgl. a. oben „Reinigung"] das Pulver im hohen Vakuum, bis sämtliche Gase entfernt sind, und dann höher. WESTINGHOUSE LAMP CO. (*D. R.-P.* 439877, 18. 12. 1921; Prior. 21. 12. 1920).

Zu S. 280, Z. 1 v. o. — Kubisch; raumzentrierter Elementarkörper mit 2 chem. Mol. A. WEISSENBERG (*Z. Kryst.* **62**, (1925) 48). Radius des neutralen At. 1.42 Å. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 39) [nach Unterss. mit T. BARTH, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN]. Bau des Atomkerns: R. A. SONDER (*Z. Kryst.* **57**, (1922/3) 617). [Struktur nach dem Glühen s. S. 916.]

Zu S. 280, Z. 10 v. u. — D. 16.6. BALKE (1272); O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 16). Das hohe spez. Gew. ist eine direkte Nachwirkung der Lanthanidenkontraktion [S. 794]. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **7**, 15). At.-Vol. 10.6, A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 288); 10.9, TH. W. RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* **46**, (1924) 1419), BALKE; 10.7. B. BECKMANN (*Physikal. Z.* **18**, (1917) 509).

Zu S. 280, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Sehr dunkel bei völliger Abwesenheit von Gasen. CL. W. BALKE (*Chem. Bull.* **13**, (1926) 202). [Sprödigkeit nach dem Glühen s. S. 916.] Spröde Stäbe können (wie auch W, Mo) durch el. Erhitzen bis zum Erweichen in einem redd. oder indifferenten Gase duktil gemacht werden. E. AOYAGI (*Franz. P.* 519125, 6. 7. 1920; Prior. 26. 9. 1918). Mech. Bearbeitung vor dem Duktilmachen von Stäben: E. AOYAGI (*D. R.-P.* 419899, 7. 7. 1920, Prior. 1918; *Z. angew. Chem.* **39**, (1926) 831). Das Walzen eines dicken Blechs erfolgt zwischen zwei Eisenblechen, deren Oberflächen oxd. oder mit Asbestpapier o. dgl. belegt sind. PATENT TREUHAND GES. F. EL. GLÜHLAMPEN für GEN. ELECTRIC CO. LTD. (*Engl. P.* 247507, 27. 5. 1925, Prior. 11. 2. 1925).

Zu S. 280, Ende des 1. Absatzes. — Innerer Druck 315000 Megabar (kg/qcm $\pm$ 2%). RICHARDS. — Zusammendrückbarkeit bei 20° 0.54 $\times 10^{-6}$ Megabar, TH. W. RICHARDS u. E. P. BARTLETT (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 480); 50 $\times 10^{-6}$ kg/ccm. BALKE (1272). Lineare durch 12000 kg/qcm (verglichen mit Fe = 5.87, 0.72, 2.3): $-\chi 10^7$ (30°) = 4.79, $-$ (1 : x) (dx : dp)$_\tau \times 10^5$ = 0.10, $+$ (1 : x) (dx : dτ) $\times 10^4$ = 1.0. F. W. BRIDGMAN (*Proc. Acad. Wash.* 8, (1922) 361; *C.-B.* **1923**, I, 492).

β) *Optische und Strahlungseigenschaften.* — So lies auf S. 280 im letzten Absatz.

Zu S. 280, Z. 3 im letzten Absatz. — Spektrales Emissionsvermögen bei 300° abs. für λ = 0.665 (0.463) μ: 0.493 (0.56); 1500° 0.438 (0.50); 2700° 0.394 (0.43). Aus den Werten für 0.665 μ ergeben sich folgende Unterschiede zwischen Glühtemp. und wahrer Temp. als Funktion der ersteren: 57° bei 1200° abs., 107° bei 1600°, 179° bei 2000°, 278° bei 2400°, 406° bei 2800°. A. G. WORTHING (*Phys. Rev.* **28**, (1926) 174, 176, 180). — Brechungs- und Extinktionskoeffizient nach St. FABIANI (*Anz. Akad. Krakau* [A] **1917**, 164):

λ	473	497	544	579	589	638	707
ν_0	2.10	2.15	2.19	2.17	2.18	2.10	1.95
$\varkappa_0$	2.18	2.16	2.16	2.14	2.16	2.23	2.40

— Die Durchdringungsfähigkeit für β-Strahlen in Abhängigkeit von der Dichte ist gesetzmäßig. J. G. v. JUNGENFELD (*Physikal. Z.* **14**, (1913) 507).

Zu S. 280, Z. 6 im letzten Absatz. — Die Strahlungsintensität (η in Watt/qcm) nimmt mit der abs. Temp. zu, wobei $(T/\eta)(d\eta/dT) = 4.80$. Der mit steigender Temp. auf 4, den Wert des schwarzen Körpers, fallende Wert wird nicht erreicht. Im einzelnen ist η für die abs. Temp. (Strahlungstemp.) 1600° (1062°), 1.65, für 1800° (1222°) 2.90, für 2000° (1390°) 4.81, für 2200° (1556°) 7.60, für 2400° (1730°) 11.5, für 2600° (1901°) 16.9, für 2800° (2080°) 24.2. WORTHING (199). In der Formel für die Gesamtstrahlung

$E = \sigma T^n$ ist $n = 4.2$. TH. PECZALSKI (*Compt. rend.* **162**, (1916) 294). Ist die Helligkeit im Rot und Blau relativ gleich, so ist die im Grün bei 1500° bis 2700° K. um etwa 6% verschieden von der des schwarzen Körpers. E. P. HYDE u. W. E. FORSYTHE (*Phys. Rev.* [2] **15**, (1922) 540). Der Unterschied der reziproken schwarzen Tempp. für zwei Wellenlängen ist unabhängig von der Temp. Die Wellenlänge maximaler Energie und der abs. Temp. steigt nach MC CAULEY (*Astrophys. J.* **37**, (1913) 164) von 2510 bei 1200° abs. bis 3280 bei 3000° abs. F. HENNING (*Jahrb. Rad.* **17**, (1920) 40, 57).

Zu S. 281, Z. 1 v. o. — Stärkste Linien des Bogenspektrums (K_2TaFl_7) zwischen 2332 und 7149 Å (in Klammern die Intensität): 5997.212 (8), 5943.980 (8), 5811.056 (8), 5776.714 (8), 3642.060 (10), 3626.615 (8), 3511.033 (10), 3419.738 (10), 3406.950 (8), 3406.639 (8), 3361.644 (8), 3318.855 (8), 3317.923 (10), 3311.148 (8), 3077.250 (8), 3069.262 (8). H. JOSEWSKI (*Das Bogenspektrum des Ta, Dissert., Bonn (Leipzig)* **1917**; *Z. wiss. Phot.* **17**, (1918) 85).

Zu S. 281, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Hochfrequenzspektren: *K-Reihe:* Absorptionsgrenze 183.6 X-Einheiten. J. CARRERA (*Compt. rend.* **176**, (1923) 740). — *L-Reihe:* α_2 1.528 Å, α_1 1.518, β_4 1.343, β_1 1.323, β_2 1.280, β_3 1.303, γ_1 1.135, γ_2 1.101, γ_3 1.097. M. SIEGBAHN u. E. FRIMAN (*Phil. Mag.* [6] **32**, (1916) 47; *Ann. Phys.* [4] **49**, (1916) 616). Etwas abgeändert [M. SIEGBAHN (*Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin* **1924**)] in den folgenden, in Klammern zugefügten Angaben: α_2 1529.94 (1529.40), ν/R 595.62; α_1 1518.77 (1518.25), ν/R 600.00; β_1 1324.18 (1323.54), ν/R 688.18; β_2 1281.53 (1281.00), ν/R 711.08; γ_1 1135.27 (1134.71), ν/R 802.69. J. SCHRÖR (*Ann. Phys.* [4] **80**, (1926) 302). β_4 1343.1, ν/R 678.50, $\sqrt{\nu/R}$ 26.0480; β_3 1304.1, ν/R 698.78, $\sqrt{\nu/R}$ 26.4344; γ_2 1102.9, ν/R 826.26, $\sqrt{\nu/R}$ 28.7448; γ_3 1097.1, ν/R 830.65, $\sqrt{\nu/R}$ 28.8209. [α_2, α_1, β_1, β_2, γ_1 etwa wie bei SCHRÖR.] I. WENNERLÖF (*Z. Phys.* **41**, (1927) 528). γ_6 1.1100 Å. D. COSTER (*Phys. Rev.* [2] **19**, (1922) 20). Stärkste Linien 1.525 und 1.330 Å. G. H. J. MOSELEY (*Phil. Mag.* [6] **27**, (1914) 710). 25 Linien: P. AUGER u. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **176**, (1923) 1297). L-Absorption für den Glanzwinkel 10° 2.9′, λ 1057, ν/R 862; 10° 33.6′, λ 1110.2, ν/R 820.8; 11° 55.4′, λ 1251.7, ν/R 728.0. Werte (ihre Quadratwurzeln) der Energieniveaus T/R: L_I 8622 (29.362), L_{II} 820.8 (28.650), L_{III} 728.0 (26.982); M_I 199.5 (14.13), M_{II} 183.2 (13.54), M_{III} 162.9 (12.76), M_{IV} 132.2 (11.50), M_V 127.8 (11.31); N_I 41.2 (6.42), N_{II} 35.8 (5.94), N_{III} 30.9 (5.56), N_{IV} 17.8 (4.21), N_V 16.6 (4.08), N_{VI} 2.2 (1.50), N_{VII} 1.9 (1.39); O_I 4.7 (2.28), $O_{II, III}$ 4.4 (2.2). J. NISHINA (*Phil. Mag.* [6] **49**, (1925) 524, 530). S. a. J. M. CORK (*Phys. Rev.* [2] **21**, (1923) 326). — *M-Reihe:* α 7.237 Å, β 7.0115. W. STENSTRÖM (*Ann. Phys.* [4] **57**, (1918) 347). [Auch bei G. WENTZEL (*Naturw.* **10**, (1922) 369).] Die α-Linie ist sehr stark, etwa 7. Ordnung. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **183**, (1926) 195). — Über das Spektrum, das die Ta-haltige Phosphorsalz- oder Boraxperle bei Trübung oder Aufklärung aussendet (Transformationsspektrum) s. E. L. NICHOLS, H. L. HOWES u. D. T. WILBER (*J. Opt. Soc. Amer.* **14**, (1927) 205).

Zu S. 281, Ende des 1. Absatzes. — Durchdringungsfähigkeit für β-Strahlen: J. GEDULT VON JUNGENFELD (*Physikal. Z.* **14**, 507; *C.-B.* **1913** II, 409). — Verteilung der Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlung: M. BALTRUSCHAT u. H. STARKE (*Physikal. Z.* **23**, (1922) 403; *C.-B.* **1923**, III, 1057). — Glühelektronenemission: E. P. HYDE (*Am. Phys. Soc.*; *El. World* **55**, (1910) 1654); J. A. HARKER u. G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **88**, 522; *C.-B.* **1913**, II, 925); S. DUSHMAN, H. N. ROWE, J. EWALD u. C. A. KIDNER (*Phys. Rev.* [2] **25**,

338; *C.-B.* **1925**, I, 2529). Emission eines glühenden Ta-Drahts von Elektronen und positiven Ionen: W. HÜTTEMANN (*Ann. Phys.* [4] **52**. (1917) 816; *C.-B.* **1918**, I, 2). Arbeitsfunktion der Elektronenemission 4.40 Volt. S. DUSHMAN (*Phys. Rev.* [2] **21**, (1923) 632). Thermische und licht-el. Elektronenemission bei gasbeladenem und entgastem Ta: R. SUHRMANN (*Z. Phys.* **13**, 17, 342; *C.-B.* **1923**, I, 1009). Die von einem in He glühenden Ta-Draht ausgesandten positiven Ionen ionisieren bei Geschwindigkeiten bis 200 Volt He nicht. FR. HORTON u. A. C. DAVIES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **95**, 333; *C.-B.* **1919**, III, 309). — Der lichtel. Effekt nimmt im äußersten Vakuum zu, je mehr die Beladung der Oberfläche mit Gasen abnimmt. O. RIETSCHEL (*Ann. Phys.* [4] **80**, (1926) 71). — Die Radioaktivität muß geringer als $^1/_{300}$ der des K sein. W. D. HARKINS u. W. G. GUY (*Proc. Acad. Wash.* **11**, (1925) 628).

γ) *Thermische Eigenschaften.* — So lies auf S. 281, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 281, Z. 3 im 2. Absatz. — Lineare Ausdehnung (l) bei — 78° — 0.46 mm/m, 0° 0.00, + 100° + 0.655, 200° + 1.33, 300° + 2.02, 400° + 2.73; von 0° bis 400° $0.646\,\tau + 0.0090\,\tau^2$ ($\tau = t/_{100}$). J. DISH (*Z. Phys.* **5**, (1921) 174). Hiernach ergibt $\Delta l/l = 6.46 \times 10^{-6}t + 9.0 \times 10^{-10}t^2$ denselben Temp.-Koeffizienten bei 0° 6.57×10^{-6} wie für die abs. Tempp. 300° bis 2800° die Gleichung $\Delta l/l = 6.60 \times 10^{-6}\,(T - 300°) + 5.2 \times 10^{-10}\,(T - 300°)^2$. A. G. WORTHING (*Phys. Rev.* **28**, (1926) 200). Temp.-Koeffizient 0.00355. C. W. BALKE (*Chem. Met. Engng.* **27**, (1922) 1272). Kubischer Ausdehnungskoeffizient 24×10^{-6}; TH. W. RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* **46**, (1924) 1419); 23.7×10^{-6}. B. BECKMAN (*Physikal. Z.* **18**, (1917) 509). — Koeffizient des thermischen Leitvermögens bei 17° 0.130, bei 100° 0.129. T. BARRAT u. R. M. WINTER (*Ann. Phys.* [4] **77**, (1925) 5). Wärmeleitfähigkeit 0.130 cal./ccm, BALKE (1272); bei 1700° 0.73, 1900° 0.78, 2100° 0.83 Watt/cm, Grad. A. G. WORTHING (*Phys. Rev.* [2] **4**, (1914) 542).

Zu S. 281, Z. 8 im 2. Absatz. — Zwischen Dichte δ, Elastizitätsmodul E, spez. Wärme c und linearem Ausdehnungskoeffizienten β besteht die Beziehung $99.04\,\sqrt{E.\delta} = 57.698\,\sqrt{c/\beta} - 637$. J. KLEIBER (*Ann. Phys.* [4] **46**, (1915) 1054).

Zu S. 281, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — Wärmebehandlung: Gibt beim Erhitzen im Vakuum-Kurzschlußofen zunächst reichlich Gas ab, verliert bei langem Weißglühen die Sprödigkeit und wird sehr weich und biegsam. Dagegen macht Glühen in schlechter Leere so spröde, daß Ta mit einem Hammer in rhombische Stücke zerschlagen und fast gepulvert werden kann. Die Oberfläche des brüchigen Ta zeigt merkwürdig strahlige Formen. E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 148). Bei 1000° ($T_R = 1273°$) ist im maximal kalt bearbeiteten Ta ein neues Korn wahrzunehmen. A. A. BOTSCHWAR (*Z. anorg. Chem.* **157**, (1926) 320). — $C_p = 26.7 \times 10^{-7}$. BECKMANN (509).

Zu S. 281, Z. 7 v. u. im 2. Absatz. — Schmelzen erfolgt in atomarer H-Flamme, J. LANGMUIR (*Gen. El. Rev.* **29**, (1926) 153); im Vakuum-Kurzschluß- oder Kathodenstrahlofen. E. TIEDE (*Ber.* **46**, (1913) 2233); TIEDE u. BIRNBRÄUER.

Zu S. 281, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Schmp. 2798°, W. E. FORSYTHE (*Astrophys. J.* **34**, (1911) 353; *Ann. Phys. Beibl.* **36**, (1912) 1229); 2770°, BALKE (1272); 2830° (Strahlungskonstante $c_t = 14300$), PHYSIK.-TECHN. REICHSANST. (*Ann. Phys.* [4] **48**, (1915) 1034; *Z. Instrum.* **36**, (1916) 20; *Z. Met.* **12**, (1920) 67), W. GUERTLER u. M. PIRANI (*Z. Met.* **12**, (1920) 66); 2800°, GUERTLER u. PIRANI (*Z. Met.* **11**, (1919) 1); 3300° abs. (Kontaktmeth.), A. G. WORTHING (*Phys. Rev.* **28**, (1926) 180); 3123° abs. (T_S). Es ist $T_R : T_S = 0.41$ (bei den Metallen im allgemeinen 0.41 bis 0.59, bei den meisten 0.35 bis 0.45). BOTSCHWAR. Schm. in der Leere (Kurzschlußofen)

bei 2475° (schwarze Temp.). TIEDE u. BIRNBRÄUER. Beziehung des Schmp. zu dem anderer Elemente (nach den Wertigkeiten): E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z anorg. Chem.* **145**, (1925) 273). — Die Flüchtigkeit im Kohlenbecher des el. Flammenbogens ist größer als die des W, kleiner als z. B. die von Zr, Th und den seltenen Erdelementen. WM. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 380). Verdampft im Vakuum-Kurzschlußofen bei 2200° (schwarze Temp.). TIEDE u. BIRNBRÄUER. — Siedepunkt (Ta mit C gesättigt) 5500°, geschätzt; nach dem des W der höchste von allen Elementen. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **34**, (1919) 275, 279).

δ) *Magnetische Eigenschaften.* — So lies auf S. 281, Z. 1 des vorletzten Absatzes.

Zu S. 281, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Schwach diamagn. P. BACHMETJEW (*Ber.* **25**, (1892) 568). Schwach paramagn. Schließt sich an Lu [oder vielmehr Hf] an. E. WEDEKIND (*Ber.* **54**, (1921) 256). Magn. spez. Suszeptibilität am wahrscheinlichsten (Blech von v. BOLTON, D. 16.6, Schmp. 2850°) $\chi \times 10^6 = +0.8$, M. OWEN (*Ann. Phys.* [4] **37**, (1912) 666, 698); (für Ta mit nicht nachweisbarem Fe) +0.93; nimmt mit wachsender Temp. etwas ab. K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, (1910) 1046, 1061). [Die Angaben auch bei F. H. LORING (*Chem. N.* **109**, (1914) 122).]

ε) *Elektrische und elektrochemische Eigenschaften.* — So lies auf S. 281, Z. 1 im letzten Absatz und fahre gleich fort: — Der Flammenbogen (25 Amp., 60 Volt; Ta_2O_5 in einer Vertiefung der oberen positiven Kohle) wird im Kern blau, in der Hülle innen blaugrün (3.8 mm Dicke) und (charakteristisch) rötlich gelb außen (1.3 mm) gefärbt. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 372). Beim Erhitzen mit Wechselstrom in N unter verändertem Druck wird negative Elektrizität emittiert, bei 1670° etwa 0.220 Amp., vielleicht infolge der Rk. mit N. J. A. HARKER u. G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **88**, (1913) 522).

Zu S. 281, Z. 3 im letzten Absatz. — El. Widerstand bei 25° 14.6 Mikroohm/ccm, BALKE (1772); eines 30.5 mm langen und 0.496 mm dicken Drahts bei 23° 22.8 Mikroohm. A. G. WORTHING (*Phys. Rev.* **28**, (1926) 197).

Auf S. 281, Z. 6 im letzten Absatz lies: — Temp.-Koeffizient des el. Widerstandes bei der abs. Temp. 29.7×10^{-4}, BECKMAN (509); zwischen 0° und 100° 0.00350, M. VON PIRANI (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 335), 0.00297, P. W. BRIDGMAN (*Proc. Nat. Acad. Sci.* **3**, (1917) 10), 0.00347. L. HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] **59**, (1919) 146).

Zu S. 281, Z. 2 v. u. — Der el. Widerstand ρ wächst von 1500° abs. bis 2800° nahezu linear mit der Temp., wobei $(T/\rho)\,(d\rho/dT) = 0.785$ [0.86 nach VON PIRANI (*Verh. d. physik. Ges.* **12**, (1910) 301)], gegen 0.915 zwischen 300° abs. und Zimmertemp. [in Übereinstimmung mit HOLBORN (*Ann. Phys.* [4] **59**, (1919) 145), nicht mit BRIDGMAN (*Proc. Nat. Acad. Sci.* **3**, (1917) 10)]. Im einzelnen ρ in Mikroohm/cm bei 300° abs. 14.6 [17.5, PÉCHEUX (*Compt. rend.* **153**, (1911) 1140)], bei 1600° 67.6, 1800° 74.1, 2000° 80.5, 2200° 86.9, 2400° 92.9, 2600° 99.1, 2800° 105.0. WORTHING (197).

Zu S. 281, letzte Zeile. — Verhältnis des el. Widerstandes bei t° (R) zu dem bei 0° und —192° sowie mittlerer Temp.-Koeffizient (α) eines Drahtes, der lange in der Leere einer Glühlampe erhitzt war, nach HOLBORN (163, 164):

t°	—192	—78	+100	+200
R/R_0	0.2955	0.7304	1.3468	1.6606

t°	—78	0	+100	+200
R/R_{-192}	2.472	3.384	4.558	5.620

t°	—135	—39	+50	+150
100α	0.3796	0.3455	0.3468	0.3149

Zu S. 282, Z. 1 v. o. — Widerstandsänderung (D durch Druck p in Atm.) und Druckkoeffizient D/p:

p		700	846	910	1099	1243	1384	1586	1663
$D \times 10^{-4}$		12.04	14.41	15.63	18.76	20.78	23.30	26.62	28.16
$D/p \times 10^{-7}$	gef.	17.20	17.03	17.17	17.06	16.72	16.84	16.78	16.93
	ber.	17.21	17.13	17.10	17.00	16.92	16.85	16.74	16.71

p		1672	1800	1890
$D \times 10^{-4}$		28.00	29.56	31.38
$D/p \times 10^{-7}$	gef.	16.76	16.43	16.60
	ber.	16.70	16.63	16.59.

Berechnung nach $D = a'p + b'p^2$, worin a' und b' Konstanten (17.57×10^{-7} und 5.2×10^{-11}). B. BECKMAN (*Physikal. Z.* **18**, (1917) 507).

Zu S. 282, Z. 8 v. o. — Im Thermoelement mit W fließt der Strom an der w. Lötstelle vom Ta zum W. Thermo-EMK. zwischen 0° und t° nach PHYS.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Met.* **12**, (1920) 180):

t°	100	200	300	400	500	600
Mikrovolt	0.35	1.05	2.06	3.31	4.75	6.30

Die Werte bis 400° konnten bestätigt werden. MOZUGINA. Bei höheren Tempp. nach S. MOZUGINA (*Z. techn. Phys.* **7**, (1926) 488) [in Auswahl]:

t°	950	1060	1160	1320	1520	1730	1930	2150	2420	1730	1930	2430
Mikrovolt	8.9	10.3	11.5	13.8	16.0	19.6	23.0	26.0	31.0	19.0	22.2	31.8

Auf S. 282, Z. 23 v. o. lies: — Potentialsprung gegen gesättigte Ta_2O_5-Lsg. $\varepsilon_{Hg} = 0.003$ Volt (bestimmt nach der radioaktiven Methode), 0.007 (T = 25°) (aus der EMK. der Kette Ta/Ta_2O_5(gesättigt)/n.KCl/n.HgCl-Elektrode). G. VON HEVESY (*Z. Elektrochem.* **18**, (1912) 547; *Phil. Mag.* [6] **23**, (1912) 643). Das Oxd.-Potential CuCl $CuCl_2$ in wss. NH_3 wird mit Ta-Elektroden nicht konstant erhalten. J. A. V. BUTLER, W E. HUGH u. D. H. HEY (*Trans. Faraday Soc.* **22**, (1926) 24).

Zu S. 282, Z. 24 v. o. — Passivität: Wird frisch poliertes Ta (Stab) in einen Elektrolyten getaucht, so bildet die äußerst dünne Oxydschicht auf ihm das Dielektrikum eines Kondensators, dessen Kapazität nach und nach beträchtlich zunimmt. Sie bleibt konstant, wenn mit mehr als 0 5 Volt kathodisch polarisiert wird; ist größer für H˙- als für Alkalimetallionen, am kleinsten für Rb˙ und Cs˙; steigt stark, wenn zu den K˙-Ionen Spuren von H˙-Ionen treten; wächst sehr mit der Temp. Anodische Polarisation ergibt dickere Schichten, die mit der Höhe der Polarisation wachsen und den Übergang zu den bei der Ventilwrkg. vorhandenen bilden. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* **6**, (1921) 237). Schmirgeln der Oberfläche führt (wie bei anderen Metallen von ähnlicher Härte) zu einem anormal tiefen Potential. das ziemlich lange bestehen bleibt. G. C. SCHMIDT mit A. SPEIDEL (*Z. physik. Chem.* **106**, (1923) 105).

Zu S. 282, Z. 21 v. u. — Überspannung des H bei 15° in n.H_2SO_4 bei 2 bis 2000 Amp /qcm 0.50 bis 0.42 Volt, nach Vorbehandlung mit hohen Stromdichten 0.39 bis 0.41, E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* **109**, (1916) 1108); an Draht nach Ätzen mit durch CO_2 verd. Cl bei 25° in 2 n. H_2SO_4 0.39 ± 0.02 Volt. Der hohe Wert besteht, obwohl große Mengen H okkludiert werden [s. unter La und H], und die Zeit bis zum Auftreten der ersten H-Bläschen sehr groß ist. A. THIEL u. W. HAMMERSCHMIDT (*Z. anorg. Chem* **132**, (1924) 20, 23, 25, 31). Abhängigkeit von Stromdichte, Zeit, Temp., Rühren, Druck, Oberflächenbeschaffenheit und übergelagertem Wechselstrom (wie bei vielen anderen Metallen): W. D. HARKINS u. H. S. ADAMS (*J. Phys. Chem.* **29**, (1925) 205). Messung mit dem Kathodenstrahlenoscillographen; Ursache (Allgemein): E. NEWBERY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **114**, 103 [II]; *C.-B.* **1927**, I, 2972).

Zu S. 282, Z. 18 v. u. — Ventilwirkung: Der Strom wird von einer Pb-Anode nur in Richtung zum Ta durchgelassen. CL. W. BALKE (*Chem. Bull.* **13**, (1926) 199). Bei der Ventilwrkg. werden etwa 5 % des Stromes zur B. einer unl. Verb. verbraucht, während 95 % O entwickeln. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 592). Die Erscheinung beruht auf der B. eines unl. isolierenden Überzugs von der Größenordnung 10^{-6} mm, der als Dielektrikum eines Kondensators mit den Platten: Elektrode und Elektrolyt wirkt. E. NEWBERY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **114**, (1927) 103).

Zu S. 282, Z. 11 v. u. — Eine Ventilzelle mit $CuSO_4$ formiert sich wie eine mit Na_2SO_4. Das beim kathodischen Stromstoß auf dem Ta abgeschiedene Cu rollt beim entgegengesetzten zum größeren Teil ab. Das Ta bleibt fast völlig blank. GÜNTHER-SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] **44**, (1914) 1106). Vorbehandlung mit HFl, HCl und HNO_3. J. COULSON für WESTINGHOUSE EL. MFG. Co. (*Am. P.* 1330581, erteilt 10. 2. 1920; *Chem. Met. Engng.* **22**, (1920) 857). In n. HCl bildet sich auf der Ta-Anode schnell eine bronzefarbene Haut, während die Gegen-EMK. auf 4 Volt oder höher steigt. E. NEWBERY (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 482). Nach Erreichen der Höchstspannung beim Formieren (B. knisternder Funken) tritt viel mehr Gas auf als vorher elektrol. entw. worden ist. Dieser Gasübsch. beträgt in Ameisensäure (mit n g-Aeq./l) $u = 1.305\, n \sqrt[3]{n}$. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* **9**, (1922) 225).

Zu S. 283, Z. 2 v. o. — Das zu verwendende Ta soll hochglanzpoliert sein, nicht mit unl. oder passiven Metallen (Pt, Fe) zusammen aufbewahrt oder mit H (kathodische Belastung, Erhitzen in der Bunsenflamme) in Berührung gewesen sein. Im Gegensatz zu Al besteht zwischen der Dicke der durch Formieren gebildeten Oxydschicht und der wirksamen Gasschicht (die nicht gleich sind) eine feste Beziehung, die nur von der Dicke beider Schichten, nicht von der Formierungsdichte, dem Elektrolyten und der Temp. abhängt. Der Wirkungsgrad der Formierung nimmt mit steigender Stromdichte (bei sehr geringer ist Ta passiv) zunächst schneller, dann langsammer zu, mit steigender Temp. ab; ist unabhängig von der Konz. des Elektrolyten, wenn diese nicht sehr groß wird. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] **65**, (1921) 223). Die drosselnde Schicht bildet sich sehr viel schneller als bei Al und geht, wenn sie Kathode wird, sehr viel weniger schnell verloren, sodaß die Lebensdauer des Gleichrichters mindestens mehrere Jahre beträgt. Sie wird dadurch begünstigt, daß die formierte Schicht unempfindlich gegen Verunreinigungen ist, weil sie sich in praktisch jedem Elektrolyten bildet. Zusatz von wenig $FeSO_4$ erniedrigt die schädliche kathodische Spannung stark, sodaß der Wirkungsgrad erhöht und die Stromaufnahme vergrößert werden. Praktischer Wirkungsgrad über 40 %. J. SLEPIAN (*Am. Electrochem. Soc., Advance Copies*, Sept. **1927**, 55).

Zu S. 283, Ende des 1. Absatzes. — Kathodenzerstäubung in H bei 0° 0.58 g durch 1 Amp.-Stde. bei 370 Volt Spannungsunterschied. A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* **38**, (1926) 588).

c) *Chemisches Verhalten von möglichst reinem Tantal.* — Zu S. 283, Ende des 2. Absatzes. — Die *katalytischen* Wrkgg. s. bei den reagierenden Stoffen.

1. *Gegen Wasserstoff, Argon und Helium.* — Zu S. 283, Z. 2 im 3. Absatz. — Kathodisch aufgenommener H macht Ta schon bei weniger als 0.1 % brüchig. G. OESTERHELD (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 585).

Zu S. 283, Z. 4 im 3. Absatz. — Die Red. aromatischer Nitroverbb. durch H wird besser katalysiert als durch Cu, Metalle der Fe- und Pt-Gruppe. O. W. BROWN u. CL. O. HENKE (*Am. P.* 1451489, 21. 9. 1921).

2. *Gegen Sauerstoff und Wasser.* — Zu S. 283, Z. 1 im 4. Absatz. — Über ein möglicherweise pyrophores Ta s. Tantalchloride.

Zu S. 283, Z. 6 im 4. Absatz. — Oxydationswärme (Ta mit 0.3 % Fe, 0.1 C) (Mittel aus 7 Bestt.) 1373 cal./g oder 498.3 Cal./Mol. J. E. MOOSE u. S. W. PARR (*J. Am. Chem. Soc.* **46**, (1924) 2660).

Zu S. 283, Z. 7 v. u. im 4. Absatz. — Bei 400° [?] an der Oberfläche blau, bei etwas höherer Temp. fast schwarz, bei heller Rotglut weiß durch Ta_2O_5. C. W. BALKE (*Chem. Met. Engng.* **27**, (1922) 1272).

3. *Gegen Stickstoff und seine Verbindungen.* — Zu S. 283, Z. 2 im 3. Absatz v. u. — N (trocken) erzeugt bei 700° keine Anlauffarben. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 26). Eine Ta-Elektrode nimmt im Entladungsrohr ihr mehrfaches Vol. N auf und gibt es beim Erwärmen wieder ab. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 323205, 11. 3. 1913).

5. *Gegen Halogene und ihre Verbindungen.* — So lies auf S. 283, Z. 2 v. u.

Zu S. 284, Ende des 1. Absatzes. — Halogen wird bei Substitution organischer Verbb. übertragen. C. WILLGERODT (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 391). — $SeOCl_2$ greift bei 375° sehr wenig an; bei 105° bis 110° in 6 Monaten nicht; bei 200° in 2 Stdn. keine Gew.-Abnahme, bei 375° in 2 Std. 0.65 %. V. LENHER (mit A. I. ANDREWS) (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1666. — Widersteht ziemlich gut geschm. Chloriden. A. VOIGT u. W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 298).

6. *Gegen Phosphor, Bor, Kohlenstoff und ihre Verbindungen.* — Zu S. 284, Ende des 2. Absatzes. — $COCl_2$ führt in $TaCl_5$ über. K. LINDNER mit H. FEIT (*Ber.* **55**, (1922) 1462).

7. *Gegen Säuren.* — Zu S. 284, Ende des 3. Absatzes. — Über die anodische Wrkg. von Säuren s. 282, 283, 919.

8. *Gegen Alkalimetalle und -verbindungen.* — Zu S. 284, Z. 2 im 4. Absatz. — Alkalimetalldämpfe greifen bis 2200° nicht an. K. FREDENHAGEN (*Physikal. Z.* **14**, (1913) 1047).

Zu S. 284, Ende des 4. Absatzes. — Über die anodische Wrkg. von Alkalicarbonat s. S. 282.

14. *Gegen organische Mittel.* — Zu S. 285, 4. Absatz. — Die pyrogene Zers. von P_2H_2 wird katalytisch nicht beschleunigt. E. TIEDE u. W. JENISCH (*Brennstoffchem.* **2**, (1921) 5).

D. *Tantalverbindungen im allgemeinen.* D¹. *Physikalische Eigenschaften.* — So lies auf S. 285, Z. 1 im 3. Absatz v. u. und fahre fort: — Abhängigkeit des Schmp. von Ordnungszahl und Anion: E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 262). — Nicht radioaktiv. W. W. STRONG (*Am. Chem. J.* **42**, (1909) 147).

D². *Allgemeine Reaktionen, Nachweis, Bestimmung und Trennung.* — Nun folgen die Angaben auf S. 285 ff. mit den Nachträgen.

a) *Allgemeine Reaktionen und Nachweis.* — Zu S. 285, 3. Absatz v. u. — Spektroskopisch können sehr kleine Mengen Ta in Ggw. von viel Nb, auf jeden Fall 0.01 %, nachgewiesen werden. W. F. HILLEBRAND bei A. R. POWELL u. W. R. SCHOELLER (*Analyst* **50**, (1925) 485; *Z. anorg. Chem.* **151**, (1926) 233 [II]).

Zu S. 285, Z. 5 im 2. Absatz v. u. — *Mikrochemisch*: Vor den Nadeln von K_2TaFl_7 scheiden sich, wenn $Nb_2O_5 : Ta_2O_5 > 25$ ist, Tafeln von K_2NbOFl_5 ab. In solchem Falle sind die trocknen Kristalle mkr. zu untersuchen. Powell u. Schoeller (II, 233).

Zu S. 285, Z. 5 v. u. im 2. Absatz v. u. — Ta-freies K_2NbOFl_5 liefert eine ähnliche unl. Verb. beim Kochen seiner Lsg. Krüss u. Nilson (*Ber.* **20**, (1887) 1676). Das Ausfallen des $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ ist die sicherste Rk. auf Ta, R. J. Meyer u. O. Hauser (*Die Analyse der selt. Erden u. der Erdsäuren, Stuttgart*, **1912**, 185); ist eine unzuverlässige Rk. Der Nd. enthält Nb, die Lsg. Ta, selbst nach einigen Stunden bei 170°. Powell u. Schoeller (II, 234).

Zu S. 285, Ende des vorletzten Absatzes. — Mit Curcuma getränkte Gespinstfaser wird braun, durch Nachbehandlung mit Na_2CO_3 violett (bei Borsäure blau). F. Emich (*Ann.* **351**, (1907) 430). Die Färbung ähnelt der durch $ZrOCl_2$ [S. 705]. Zur mikrochem. Erkennung zu unempfindlich. Steidler.

Zu S. 286, Ende des 1. Absatzes. — Pyrogallol und andere Polyoxybenzole geben mit Tantalsäure-Lsg. gelbe Ndd., phenolartige Stoffe Gelbfärbung, keine charakteristische Rk. wie Niob. J. Moir (*Chem. N.* **113**, (1916) 257). Ta vermindert die Löslichkeit der Niobsäure und der niederen Oxyde in HCl erheblich oder hebt sie auf. E. Meimberg u. P. Winzer (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 157).

Zu S. 286, Z. 23 im 2. Absatz. — Tantalate wirken nicht katalytisch auf die Red. von Chloraten durch Hydrazinsalze. W. R. Hodgkinson (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 815).

Zu S. 286, Z. 4 v. u. — Salicylsäure fällt aus Alkalitantallsg. quantitativ eine farblose Gallerte des Tantalsalicylats, das sich wie Niobiumsalicylat [S. 894] verhält. Muller.

Zu S. 287, Z. 6 im letzten Absatz. — Die B. von unl. weißem $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ beim Kochen von Kaliumtantalfluorid-Lsg. ist zum Nachweis geringer Mengen Ta in Nb-Verbb. geeignet. Powell u. Schoeller (I).

Zu S. 288, hinter Absatz 2. — Eine Tantaloxalsäure enthaltende saure Lsg. (z. B. die NH_4-Verb.) läßt beim Kochen mit Gerbsäure einen diese enthaltenden blaßgelben Komplex [S. a. S. 891] fallen. Bei Ggw. von Nb scheidet sich der Komplex erst aus stärkerer Lsg. und bei niedrigerer $H^{\cdot}$-Konz. aus. Er ist dann schwefelgelb, wenn Ta mindestens noch zu $33^1/_3$ % des Gemenges anwesend ist, orangerot bis rot bei Übsch. an Nb. In mehreren Tausend T. Nb_2O_5 läßt sich 1 T. Ta_2O_5 nachweisen. Powell u. Schoeller (I; II, 222, 227, 234).

b) *Bestimmung und Trennung.* — Zu S. 288, 3. Absatz. — Fluoride werden durch H_2SO_4 in Ta_2O_5 übergeführt, oder man titriert Fluor. O. Hahn u. K. E. Pütter (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 167, 161). — Analyse niederer Chloride. Best. der Wertigkeit. K. Lindner mit H. Feit (*Ber.* **55**, (1922) 1464; *Z. anorg. Chem.* **137**, (1924) 70); O. Ruff u. F. Thomas (*Ber.* **55**, (1922) 1468; *Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 8). — Analyse von $TaCl_5$. W. Biltz u. A. Voigt (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 73). — Fällung mit Cupferron wie Nb [S. 894].

Zu S. 288, 2. Absatz v. u. — Trennung von Si durch Verflüchtigen von Ta_2O_5 im HCl-Strom bei 900°. A. Travers (*Compt. rend.* **166**, (1918) 494). Von Nb durch Fällen mit KCl aus HFl-Lsg., Meimberg u. Winzer (158) [auch Kritik anderer Verff.]; mit Selenoxychlorid, H. B. Merrill (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 2378; *C.-B.* **1922**, IV, 214); durch die verschiedene Hydrolysierbarkeit der Niob- und Tantaloxalsäure [S. 891] in Ggw. von Tannin in schwach sauerer Lsg. Powell u. Schoeller. — Best. geringer Mengen im Wolfram, K. Agte, H. Becker-Rose u. G. Heyne (*Z. angew. Chem.* **38**, (1925) 1121; *C.-B.* **1926**, I, 2392); in Fe-Legierungen, Travers [s. oben]; in legierten Stählen. G. L. Kelley, F. B. Myers u. C. B. Illingworth (*J. Ind. Eng. Chem.* **9**, (1917) 852; *C.-B.* **1918** I, 1189); Travers; Ch. M. Johnson (*Chem. Met. Engng.* **20**, (1919) 588). — Die Best. in einem Gemenge mit Nb ist wohl durch Best. der D. der Oxyde möglich. G. Hevesy u. V. Berglund (*J. Chem. Soc* **125**, (1924) 2375). — Analyse der Columbite durch Lösen der $KHSO_4$-Schmelze in Weinsäure, W. R. Schoeller u. A. R. Powell (*J. Chem. Soc.* **119**, (1921) 1927) [s. a Trennung des Zr von Nb und Ta, S. 673, 764]; von Samarskit. J. L. Smith (*Chem. N.* **48**, (1833) 13, 29).

E. *Verwendung.* — Zu S. 288, Z. 2 im letzten Absatz. — S. a. MEYER (*Dingl.* **328**, (1913) 292); N. F. BAUMHAUER (*Frankf. Ztg.* **1913**, Nr. 151).

Zu S. 288, Z. 9 v. u. — Beleuchtungsindustrie: Fehlerhaftwerden von Glühfäden. W. D. ABOTT (*Thesis, Univ. Nebraska*; *El. World* **51**, (1908) 1374). Vorbehandlung zur Herst. einer gasdichten Verbindung mit Quarzglas. H. MILLER für HANOVIA CHEMICAL a. MFG. Co. (*Am. P.* 1608612, 8. 1. 1926; *C.-B* **1927**, I, 1057). Nitrid und Carbid als Mantel auf schwierig schm. Drähten (W) für el. Glühlampen. F SKAUPY für PATENT-TREUHAND GES. FÜR EL. GLÜHLAMPEN M. B. H (*D. R.-P.* 437165, 26. 9. 1924; *C.-B.* **1927**, I, 783).

Zu S. 288, Z. 4 v. u. — Schutzüberzug für andere Metalle. C. W. BALKE (*Chem. Met. Engng.* **27**, (1922) 1272). Werkzeugstoffe: Ta_2O_5 zur Herst. von W-Werkzeugstoffen. STAHLWERKE RÖCHLING-BUDERUS A.-G. (*Franz. P.* 609734, 24. 1. 1926, Prior. 25. 2. 1925; *C-B.* **1927**, I, 2012). Ta (auch Nb) erhöht die Zähigkeit von Mo-Si (Ni-Si, Co-Si). NORSKE MOLYBDEN PRODUKTER A.-S. (*Engl. P.* 203693, 20. 3. 1922, Prior. 26. 3. 1921). Zusatz (auch Nb) zu Legierungen des Al mit Metallen der Eisengruppe. R. ESNAULT-PELTERIE (*Zus.* 17907, (1913) *zum Franz. P.* 405157; *Chem. Ztg.* **38**, (1914) II, 367) Ta_2O_5 (auch Nb_2O_5) bei Herst. von Legierungsstählen zur Entfernung der Oxyde. GENERAL EL. Co. (*Engl. P.* 127415, 5. 6. 1918). Für Schnelldrehstähle. H J. FRENCH u. T. G. DIGGES (*Trans. Am. Soc. Steel Treating* 8, (1925) 681; *C-B.* **1926**, I, 1881). Ta-Ni [s. dieses] für Werkzeugteile, die mech. oder chem. beansprucht werden, für säurebeständige Gefäße, medizinische Instrumente, Schreib- und Uhrfedern. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 277242, 4. 3. 1913) Ta als Zusatz (mit Rh zusammen) zu Ni-Cr-(V-)Stählen. SOC. CENTRALE DES ACIERS FENCHELLE (*Franz. P.* 517362/3, 27. 2. 1920, Prior. 31. 10. 1919; *C.-B.* **1921**, IV, 350). Legieren von Ta mit Zr, Si, B unter Zusatz von Wolfram. E. PODSZUS (*D. R.-P.* 293952, 19. 12. 1913). Mit Cr und W, auch noch Mo hoch schm. Legierungen. A. KROPF (*Engl. P.* 270640, 15. 1. 1927).

Zu S. 288, Z. 2 v. u. — Platin-Ersatz und -Legierungen. — Wegen des Wertes der Abfälle von Pt oder Pt-Zr ist Ta nicht billiger. P. C. KERK (*Ir. Age* **117**, (1926) 298). Legierung mit Ni als Pt-Ersatz Legierung mit Pt für medizinische Instrumente. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 360006, 1. 4. 1919).

Zu S. 289, Z. 2 v. o. — Gefäße, Öfen. Ta für Widerstanderhitzungsrohre. K. FREDENHAGEN (*Physikal. Z.* **14**, (1913) 1047). Gefäße zur Darst., Dest. und Konz. von H_2O_2. CHEM. FABR. WEISSENSTEIN (*Engl. P.* 184153, 23. 6. 1922, Prior. 3. 8. 1921). Geringe Mengen Ta als Zusatz bei Herst. fester Körper aus Carbiden (z. B. des W). H. LOHMANN (*Engl. P.* 246487, 21. 1. 1926). Vergebliche Verss. zur Verw. von Ta (mit $MgO.Al_2O_3$, ThO_2,ZrO_2 bedeckt) für die Konstruktion von Vakuumöfen. E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem* **87**, (1914) 129). — In der Elektrotechnik. Thermoelement aus einem Ta-Draht in einem Graphitrohr (B. von Carbid durch Carborund vermieden), P. J. G. MORSING (*D. R.-P.* 422407, 5. 11. 1922, Prior. 10. 1. 1922); mit Molybdän. F. HESSE (*D. R.-P.* 330726, 5. 3. 1918). Bleitantalat als Zusatz zur positiven M. elektrischer Akkumulatoren. W. MORRISON (*Franz. P.* 441999 (1912); *Rev. él.* **21**, (1914) 172).

Zu S. 289, Z. 6 v. o. — Für elektrol. Zwecke als Kathoden in manchen Fällen unbrauchbar, G. OESTERHELD (*Z. Elektrochem.* **19**, (1913) 585), G. WEGELIN (*Chem. Ztg.* **37**, (1913) 989); für anal. Bestt. brauchbar. O. BRUNCK (*Chem. Ztg.* **38**, (1914) 565). Anoden aus verplatiniertem Ta oder Ta-Pt für die Darst. von Perverbb. CHEM. FABRIK WEISSENSTEIN (*Franz. P.* 552982, 16. 6. 1922); mit G. BRAUN (*Engl. P.* 198246, 7. 7. 1922).

Zu S. 289, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — In Gleichrichtern [s. a. S. 919] als Kathode beim Laden von Akkumulatoren. CL. W. BALKE (*Chem. Bull.* **13**, (1926) 202). Stromrichter in Radioapp. M. CORSE (*J. Ind. Eng. Chem., Sept.* **1926**; *Chem. Ztg.* **50**, (1926) 820).

Zu S. 289, Ende des 1. Absatzes. — Entladungsrohr-Elektrode [s. a. S. 920 unter 3.]. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 323205, 11. 3. 1913). — Bei der Darst. chem. Verbb. [s. a. vorher]. Ta dient bei der Darst. von N aus Alkalicyaniden zur Entfernung von Spuren O undW.-Dampf aus den Gefäßen. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 286514, 28. 10. 1913). Als Katalysator Ta [S. 920]; Oxyde (auch des Nb) im Gemenge mit Metallen beim Hydrogenisieren von Kohlenoxyden und org. Verbb. BAD. ANILIN- u. SODA-FABR. (*D. R.-P.* 307989 (1913); *C.-B.* **1918**, II, 693). — Therapeutisches Mittel ist Kaliumhexatantalat bei Sb-Vergiftungen. F. ROSENTHAL u. J. SEVERIN (*Arch. exp. Path.* **98**, (1912) 275).

Tantal und Wasserstoff.

Tantalhydrid. — Zu S. 289, Z. 7 im 2. Absatz (Verf. 1.). — Wird Ta-Draht (der vor dem Angriff durch O und N geschützt ist) in verd. H_2SO_4 zur Kathode gemacht ($D_{qdm} = 0.27$ bis 0.55 Amp.), so fällt der el. Widerstand zunächst und steigt dann ständig (in einem Fall um 20.7 % des ursprünglichen Wertes), bis der Draht bricht. Diese Erscheinungen beruhen (wie bei Fe und Pt) darauf, daß H anfänglich in der „Übergangsform“ vorhanden ist, aus der dann die „Legierungform“ entsteht. Unterbricht man die Elektrolyse frühzeitig, so wächst der Widerstand. E. A. HARDING u. D. P. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1529). Drahtkathoden aus gasfreiem blankem Ta nehmen in verd. H_2SO_4, wenn sich an ihnen lebhaft H entw., in 2 Stdn. 340 Vol. H auf 1 Vol. Ta (bei Pd 130) auf. Die Zeit (Latenzzeit) bis zum Auftreten der ersten H-Bläschen beträgt 60 Sek. (Pd 14). [Verss. mit F. RITTER.] A. THIEL u. W. HAMMERSCHMIDT (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 28, 31).

Zu S. 289, Z. 9 im 2. Absatz (Verf. 2.). — Bei 800° werden 46 Vol. H (von Pd 8.2) gelöst. THIEL u. HAMMERSCHMIDT (26).

Zu S. 289, Ende des 2. Absatzes. — S. a. die Isobare bei H. HUBER, L. KIRCHFELD u. A. SIEVERTS (*Ber.* **59**, (1926) 2895). Dissoziationsdruck bei 1170° $<$ 1.5 mm. R. E. SLADE, G. J. HIGSON (*Brit. Assoc.*; *Z. Elektrochem.* **20**, (1914) 92).

Tantal und Sauerstoff.

A. *Niedere Tantaloxyde.* — Gleich hier hinter lies auf S. 289, Z. 4 v. u:

a°. *Allgemeines und Verschiedenes.* — Ta_2O_5 gibt im el. geheizten Kohlenrohr unter 10 bis 30 mm Druck ein niederes Oxyd. O. RUFF mit J. SUDA (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 398). Einheitliche Verbb. sind aus Ta_2O_5 durch H oder C (oder Mg) nicht zu erhalten. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **145**, (1925) 139). Red. mit C ergibt stets Gemische von carbidhaltigen niederen Oxyden und Ta_2O_5, aus denen der C durch öfteres Glühen nicht, durch weitere Mengen Ta_2O_5 nur teilweise entfernt werden kann. Ob aus äußerst fein verteilter (vielleicht kolloider) Tantalsäure und C unter 1200° oder durch Mg [s. a. unter Ta_2O_5] ein niederes Oxyd erhalten werden kann, bleibt dahingestellt. FRIEDERICH u. SITTIG (134). — Ta_2O_5 gibt in der Leere des Kathodenstrahlofens bei Weißglut einen schwarzen Schmelzkuchen, auf der Oberfläche mit Nadeln. Schmp. 1469° (schwarze Temp.). E. TIEDE u. E. BIRNBRÄUER (*Z. anorg. Chem.* **87**, (1914) 161).

b) Ta_2O_3. α) *Wasserfrei(?).* — So lies auf S. 290, Z. 1 im 2. Absatz.

Zu S. 290, Z. 2 im 2. Absatz. — Soll (*Z. Phys.* (**31**, (1925) 813) erhalten worden sein. Die Verb. besteht nicht. E. FRIEDERICH (*Z. Phys.* **34**, (1925) 637); FRIEDERICH u. SITTIG (139).

β) *Wasserhaltig.* — So lies auf S. 290 nach dem 2. Absatz und fahre fort: — 1. Aus festem $TaCl_3$ durch NaOH zunächst. — 2. Aus wss. $TaCl_3$-Lsg. durch wenig NaOH, durch NH_3 oder $(NH_4)_2S$, unvollständig durch Na_2S [auch $Na_2S_2O_3$?], Na_2CO_3, $NaHCO_3$. — Grüne Flocken, ll. in NaOH. Die Lsg. oxd. sich schnell und gibt beim Kochen unter H-Entw. und Zwischen-B. von c, β) Tantalsäure; mit H_2O_2 Pertantalat (braune Lsg.). O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 3 [II]; *Ber.* **55**, (1922) 1473 [I]).

c) Ta_2O_4. α) *Wasserfrei.* — So lies auf S. 290, Z. 1 im 3. Absatz.

Zu S. 290, nach Z. 3 im 3. Absatz. — 1ª. Soll aus Ta_2O_5 in redd. Flamme als schwarzer, dem Nb_2O_4 [S. 897] ähnlicher strahlender Körper entstehen. E. L. NICHOLS (*Phys. Rev.* [2] **25**, (1925) 376).

Zu S. 290, Z. 5 v. u. im 3. Absatz. — Guter Lichtspender [oder Ta_2O_5?], wenn das in Fe-Zylinder gepreßte Pulver Kathode eines el. Lichtbogens (Anode Cu-Scheibe) ist. B. MONASCH (*J. Gasbel.* **59**, (1916) 1122).

β) *Wasserhaltig (?).* — So lies auf S. 290 nach dem 3. Absatz und fahre fort: — 1. Als Zwischenprod. beim Oxd. der $Ta(OH)_3$-Lsg. beim Kochen. — 2. Aus $TaCl_3$ oder $TaCl_2$ durch verd. HNO_3 oder durch H_2O_2 in saurer Lsg. So stets mit Tantalsäure verunreinigt. — Braun. RUFF u. THOMAS (I, 1467; II, 3).

B. Ta_2O_5. a) *Wasserfrei.* β) *Darstellung und Reinigung.* — So lies auf S. 290, Z. 3 v. u. und füge zu: — 1. Aus Ta. [Vgl. B, a, α) auf S. 290.] Läßt sich aus Ta-Blech im O-Strom im Rosetiegel darstellen, ohne daß dieser auf das Metall wirkt. Äußere Wärmezufuhr ist nur zur Einleitung der Rk. nötig. TIEDE u. BIRNBRÄUER. Man verbrennt reinstes Ta und entfernt etwa entstandenes Nitrid durch langes starkes Glühen im O-Strom. O. HAHN u. K. E. PÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 154). — 2. Glühen von b). [S. dessen Darst.] Man löst Na-Tantalat in viel h. W., leitet nach dem Erkalten etwa 1 1/2 Stdn. CO_2 ein, kocht auf, läßt absitzen, wäscht nach dem Filtrieren mit h. NH_3-haltigem W., trocknet bei 100°, rührt mit etwas rauchender HNO_3 an, verdampft wieder zur Trockne und glüht. Ausbeute aus 6.5 g Na-Tantalat 4.1 g. E. WEDEKIND u. W. MAASS (*Z. angew. Chem.* **23**, (1910) 3214). Die aus Na-Tantalatschmelzen durch H_2SO_4 abgeschiedene und verglühte Tantalsäure wird im Anfange des Erhitzens in H in der Regel etwas verfärbt, ohne daß Gew.-Änderung festzustellen ist. Mithin ist das Ta_2O_5 genügend rein. RUFF u. THOMAS (214). Bei der Darst. [der Tantalsäure] aus $TaCl_5$ und stark verd. HNO_3 werden die letzten Reste HNO_3 erst nach langem Glühen abgegeben; bei der mit HCl kann diese beim Sdp. der H_2SO_4 nicht völlig entfernt werden. SEARS u. BALKE (839, 840). — 3. Chlorfrei: Man krist. K_2TaFl_7 einmal aus W. um, dem etwas chlorfreie HFl zugesetzt ist, bedeckt es in einer Platinschale mit aus Quarzgefäßen dest. H_2SO_4, erhitzt langsam, bis sämtliche HFl verschwunden ist und SO_3-Dämpfe zu entweichen beginnen, verdampft zur Trockne, wäscht in einer großen Gummischale durch Dekantieren mit viel W., trocknet und glüht in Quarztiegeln stark in einem el. Ofen. G. W. SEARS (*Thesis Univ. Illinois*); G. W. SEARS u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 835).

Zu S. 291, Ende des 1. Absatzes. — Reinigung. — 1. Man raucht aus käuflichem W-haltigen Ta_2O_5 dargestelltes $K_4Ta_4O_5Fl_{14}$ mehrmals (dreimal) mit konz. H_2SO_4 ab, wäscht mit W. und glüht. Das Ta_2O_5 ist frei von W und Nb, weil es bei mehrstündigem Red. in H schneeweiß bleibt. Bei ein- oder zweimaligem Abrauchen mit H_2SO_4 durch Spuren WO_3 verunreinigt. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 214, 217). — 2. Weniger gründlich: Man erhitzt käufliches im Bombenrohr 3 Stdn. auf 210° mit CCl_4, wobei $WOCl_4$ sublimiert. Rückstand praktisch frei von W und Nb. RUFF u. THOMAS (214, 216). Eine Reinigung von Nb_2O_5 durch CCl_4 [vgl. S. 290, Z. 2 und 1 v. u. sowie RUFF u. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 6)] ist nur bei geringen Mengen Nb_2O_5 bequem durchführbar. RUFF u. THOMAS (221).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 291, Z. 9 im 2. Absatz. — Beim Erglühen wird das amorphe kristsch. J. BÖHM (*Z. anorg. Chem.* **149**, (1925) 217).

Zu S. 291, Z. 11 im 2. Absatz. — Nach EBELMEN sehr kleine rhombische Prismen, isomorph mit Nb_2O_5. MALLARD.

Zu S. 291, Z. 13 im 2. Absatz. — Kristalle aus der $(NH_4)NaHPO_4$- und $(K,Na)_2B_4O_7$-Perle wie bei Nb_2O_5 [S. 225]. FLORENCE.

Zu S. 291, Z. 22 im 2. Absatz. — Durch Schm. mit Na_2CO_3 nicht krist. zu erhalten. M. LÉVY u. L. BOURGEOIS (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 140).

Zu S. 292, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Schm. bei der Darst. aus Ta und O durch die Rk.-Wärme und erstarrt kristallinisch. Diese M. schm. in der

Leere des Kathodenstrahlofens nicht und verdampft nicht. Sie färbt sich oberflächlich grau, dann schwarz, beginnt bei Weißglut zu schm., wobei sich Gas entw. [unter B. eines niedern Oxyds, s. unter A, a⁰)]. TIEDE u. BIRNBRÄUER. Schm. gegen 1875° im el. Kohlerohrwiderstandsofen (unter 10 bis 30 mm Druck im ZrO_2-Mantel; Ta_2O_5 mit 1% Nb_2O_5 und Spur Alkalifluorid) unter B. eines niedern Oxyds. O. RUFF mit J. SUDA (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 398). Schm. bei 1620° und 5 Atm. H. VON WARTENBERG, J. BROY u. R. REINICKE (*Z. Elektrochem.* **29**, (1923) 251). Bei 900° bis 1000° im langsamen Luftstrom in Spuren flüchtig. SEARS u. BALKE (838). — Spez. magn. Susceptibilität -0.07×10^6. S. BERKMAN u. H. ZOCHER (*Z. physik. Chem.* **124**, (1926) 318).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 292, Z. 1 im 2. Absatz. — H red. bei andauerndem Erhitzen über dem Gebläse nicht (Unterschied von Nb_2O_5), O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 215 [II]); bei 1250° nicht. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 309).

Zu S. 292, Z. 8 im 2. Absatz. — Mengt man das fein gepulverte mit amorphem B (erhalten durch Red. von Borax mit Mg-Pulver, Waschen mit HCl und langes Digerieren mit h. konz. HFl) und entzündet im engen gut bedeckten Tiegel durch Erhitzen mit dem Gebläse, so enthält die bläulich-schwarze Rk.-M. außer etwas unangegriffenem Ta_2O_5 niedere Tantaloxyde, möglicherweise Spuren eines B-Derivats und (namentlich bei geringem Übsch. an B) Ta. — Mg reagiert ähnlich. Die M. hinterläßt nach dem Waschen mit HCl ein bläulichschwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft weißes Ta_2O_5 gibt. — In beiden Fällen ist die Rk.-Wärme bedeutend niedriger als bei Anw. von Aluminium. W. K. VAN HAAGEN (*Tantalum and some of its Halides, Thesis Univ. of Pennsylvania, Easton (Pa.)* **1909**, 20). — Sonnenlicht scheint völlig reines unter organischen Fll. (im Gegensatz zu Nb_2O_5) nicht zu red. Die nach längerer Belichtung unter Glycerin oder Phenylhydrazin eintretende leichte Graufärbung dürfte durch Spuren von Nb bewirkt werden, sodaß so eine Prüfung auf Reinheit bequem wäre. C. RENZ (*Helv. Ch. A.* **4**, (1921) 965).

Zu S. 292, Z. 9 im 2. Absatz — BaO_2 reagiert zwischen 350° und 600°. J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIGBERGK (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 130). [Näheres unter Ta u. Ba.]

Zu S. 292, Z. 14 im 2. Absatz. — HFl-Gas verflüchtigt bei schwacher Rotglut (schwieriger als Nb_2O_5) vollständig als $TaFl_5$. W. R. VAN HAAGEN u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1505). Eindampfen mit HFl verflüchtigt etwas. A. TRAVERS (*Compt. rend.* **166**, (1918) 494). [S. a. bei den Tantalfluoriden.] Alkalifluoride geben beim Glühen langsam Tantalate. HAHN u. PÜTTER (159).

Zu S. 292, Z. 15 im 2. Absatz. — In HCl bei 900° zu verflüchtigen. TRAVERS. — S_2Cl_2 verwandelt im Bombenrohr [s. a. HALL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1243); BOURION (*Ann. Chim. Phys.* [8] **20**, (1910) 566)] bei etwa 330° allmählich in $TaCl_5$ unter Abscheidung von S. Mit PCl_3 ist die Umsetzung äußerst gering. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 6 [I]). [S. a. F. THOMAS (*Dissert., Breslau* [Techn. Hochsch.] **1925**).]

Zu S. 292, Z. 18 im 2. Absatz. — PCl_5 wirkt wie S_2Cl_2. RUFF u. THOMAS (I).

Zu S. 292, Z. 17 v. u. — CCl_4 wirkt im Bombenrohr bei 270° fast nicht (Unterschied von Nb_2O_5), setzt bei etwa 330° unter B. von $COCl_2$ langsam zu $TaCl_5$ um. So wirkt auch WCl_6 unter B. von $WOCl_4$ und namentlich $AlCl_3$,

mit dem die Umwandlung besonders schnell und schon gegen 250° möglich ist. $AsCl_3$ und $SbCl_3$ setzen bei 330° sehr geringfügig um. $TiCl_4$, $SiCl_4$ und $SnCl_4$ wirken nicht. RUFF u. THOMAS (I). $NbCl_5$ führt bei 360° bis 380° im Bombenrohr in $TaCl_5$ (neben $NbOCl_3$) über. RUFF u. THOMAS (II, 215, 223). — $SeOBr_2$ greift bei 100° im Verlaufe mehrerer Tage nicht an. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **44**, (1922) 1670).

Zu S. 293, Ende des 1. Absatzes. — Auch geglühtes ist l. in HFl (30 bis 40%ig). Die Lsgg. [siehe a. S. 928] liefern beim Eindampfen, Trocknen und Glühen das gesamte Ta zurück. HAHN u. PÜTTER (154). — Käufliches enthält außer Spuren von Nb und Ti beträchtliche Mengen H_2O und Alkali (auch techn. reines bis 7% K_2O). HAHN u. PÜTTER (155). Käufliches und aus rohem Ta-Salz dargestelltes enthält bis 3% WO_3. RUFF u. THOMAS (II, 213).

b) *Wasserhaltig. Tantalsäure.* — Zu S. 293, Ende des 2. Absatzes. — **4.** Man läßt in die in der Kälte bereitete Lsg. von $7Na_2O,5Ta_2O_5,40H_2O$ bei 0° oder 100° unter ständigem Rühren etwas mehr als die ber. Menge n. HNO_3 tropfen, saugt den weißen flockigen amorphen voluminösen Nd. ab, filtriert durch ein Membranfilter, wäscht mit sehr viel W. und trocknet über H_2SO_4 im Vakuum bis zur Gew.-Konstanz bei 15°. G. JANDER u. H. SCHULZ (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 228). [Auch H. SCHULZ (*Über die Tantalsäure und einige ihrer Alkalitantalate, Dissert., Göttingen* **1924**).]

Zu S. 293, Z. 1 im letzten Absatz. — Nach (4) weiß, kreidig (auch bei Entwässerung und Wiederbewässerung) mit einem H_2O-Gehalt, der von der W.-Dampftension der Umgegend abhängt. Bestimmte Hydrate sind nicht vorhanden. Die Hysteresis der Dampfspannungsisothermen deutet auf volumenbeständige Gele mit verfestigten Gelwänden hin. Die Porendurchmesser sind bei den bei 100° erhaltenen Körpern größer als bei den bei 0° dargestellten. JANDER u. SCHULZ (230). — Magnetisierungszahl für $H_4Ta_2O_7$ (1586 g/l, bei 20°, Feldstärke rund 10000 (cgs)) $\varkappa \times 10^6 = +0.364$, Molekularmagnetismus $k \times 10^6 = +0.111$. ST. MEYER (*Wied. Ann.* **69**, (1899) 244; *Ber. Wien. Akad.* [IIa] **108**, (1899) 876; *Monatsh.* **20**, (1899) 797).

Zu S. 293, Z. 6 v. u. — Über die Löslichkeit in HFl und diese Lsgg. s. unter „Tantalfluoride".

Zu S. 293, Z. 3 v. u. — Unl. in Oxalsäure (Gegensatz zu Niobsäure). E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 157).

Zu S. 294, Z. 2 v. o. — Auch frisch gefällt unvollkommen (z. B. 23%) l., und zwar kolloid, in einem Gemisch gleicher Teile von 10%ig. H_2SO_4 und 3%ig. H_2O_2, viel weniger (etwa 3%) nach dem Kochen, etwas mehr (6%) bei Anwendung von 10%ig. H_2O_2. Niobsäure beeinflußt die Löslichkeit nicht Titansäure steigert sie, wenn die Erdsäuren k. gefällt sind, bei wachsenden Mengen bis 100%. O. HAHN u. H. GILLE (*Z. anorg. Chem.* **112**, (1920) 286, 288, 290). Unl. in einem w. Gemisch von Selenoxychlorid und H_2SO_4 (Unterschied von Nb [S. 898]). MERRILL.

Zu S. 294, nach Z. 6 v. o. — Berlinerblau wird aus seiner kolloiden Lsg. nicht sorbiert. E. WEDEKIND u. H. FISCHER (*Ber.* **60**, (1927) 544).

c) *Kolloide Tantalsäure.* — Zu S. 294, Z. 4 im 2. Absatz. — Das Sol ist sehr beständig (der Fällungswert gegen H_2SO_4 ändert sich beim Aufbewahren in paraffinierten Glasflaschen in 3 Monaten nicht) und gegen Elektrolytzusatz höchst empfindlich. O. HAUSER u. A. LEWITE (*Koll. Z.* **16**, (1915) 33).

d) *Tantalate.* — Zu S. 294, Z. 1 im 3. Absatz. — Zusammenfassung der ältern Angaben über Darst. und Eigenschaften bei JANDER u. SCHULZ (232).

Zu S. 294, Z. 8 v. u. im 3. Absatz. — Die aus wss.-alkal. Lsgg. kristsch. entstehenden Alkalitantalate [s. die K-Verb.] haben nicht, wie früher angenommen wurde, $MeO : Ta_2O_5 = 4 : 3$, sondern $7 : 5$, sind also hochbasische Salze der *Pentatantalsäure* $H_7[Ta(TaO_4)_4]$, die sich von der Orthotantalsäure H_3TaO_4 ableitet. JANDER u. SCHULZ (236). Nach den Aeq.-Leitfähigkeiten der K- und Na-Verb. liegt den Salzen eine mindestens sechsbasische Säure zugrunde. JANDER u. SCHULZ (246). [Weiteres bei der K-Verb.]

Zu S. 294, Z. 6 v. u. im 3. Absatz. — Alkalitantalat (aus der Bisulfatschmelze der Mineralien) zers. sich beim Erhitzen leichter als das Niobat. G. W. SEARS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 346).

Tantal und Stickstoff.

A. *Tantalnitride.* a) *Verschiedenes.* — So lies auf S. 295, Z. 2 v. o.

Zu S. 295, Z. 5 im 1. Absatz. — El. Erhitzen eines Ta-Drahts als Glühkörper in einer mit N gefüllten Lampe ergibt ein Prod. mit 3 bis 4 % N. K. BECKER u. F. EBERT (*Z. Phys.* **31**, (1925) 271).

Zu S. 295, Z. 7 im 1. Absatz. — Eine Mischung von Ta_2O_5 mit 5 C gibt im N-Strom ein Prod. mit 92.9 % Ta, 4.6 N, Rest C und O. Mehr N wird bei weniger C nicht erhalten. Es wird bei 1200° gleichzeitig Carbid und Nitrid gebildet. Beim Erhitzen von $Ta_2O_5 + 5C$ mit 10 % Na_2CO_3 erhält man ein Prod. mit 87 % Ta; C wird unter Cyanidbildung teilweise entfernt. Unter Zusatz von 10 % Na_2CO_3 und bei einem Überschuß von 40 % C entsteht ein Prod. mit 95 % Ta, 2.8 N und 2.2 O. Ein noch größerer Übsch. an C ergibt wieder ein carbidhaltiges Prod. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 309).

c) TaN(?). — Zu S. 295, Ende des 4. Absatzes. — 2. Man leitet über Tantal H und dann N, BECKER u. EBERT; glüht Ta-Blechabfälle im H-Strom bei 1200°, zerreibt das 0.5 % H enthaltende Prod. und erhitzt im N-Strom. FRIEDERICH u. SITTIG. Bildungswärme (ber. nach dem NERNST'schen Wärmetheorem) 74700 bis 75500 cal. bei 1170°, 79900 bis 82800 bei 1308°. R. E. SLADE u. G. I. HIGSON (*J. Chem. Soc.* **115**, (1919) 216). Bei 700° in trocknem reinen N nicht gebildet, weil sich die Farbe der Oberfläche des Ta nicht ändert. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **124**, (1922) 25). [S. aber unter a).] — 3. Aus $TaCl_5$-Dampf, H und etwas N unter Vermittlung eines glühenden W-Fadens entsprechend ZrN [S. 707]. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 348). [Ebenso VAN ARKEL (*Chem. Weekbl.* **24**, (1927) 90).] — Nach (2) dunkelblau, FRIEDERICH u. SITTIG; nach (3) schwarz, hart. VAN ARKEL u. DE BOER. — Hexagonal, Wurtzit-Typus. Kantenlänge a = 3.05 Å; c : a = 1.62. A. E. VAN ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 295, 297). Nicht kubische Symmetrie. a = 3.61 Å. Vermutlich handelt es sich um die kubische Kristallform des Ta, die durch Aufnahme von N eine Dehnung erfahren hat. BECKER u. EBERT. Neben dem kubisch raumzentrierten Gitter scheint eine andere kristsch. Substanz vorhanden zu sein, sodaß der der Formel entsprechende N-Gehalt nur zufällig ist. D. 14.1. BECKER u. EBERT bei FRIEDERICH u. SITTIG (319). Mol.-Vol. 10.2. VAN ARKEL (288). — Schm. bei 3070° abs. unter Abgabe von etwa 3 % N. FRIEDERICH u. SITTIG (309). Dissoziationsdruck bei 1170° 0.4 bis 0.5 mm, bei 1308° 0.8 bis 1.2. SLADE u. HIGSON. Leitet metallisch. VAN ARKEL. — Gef. nach (2) 6.9 % N (ber. 7.1), FRIEDERICH u. SITTIG (309); 6.9 %. BECKER u. EBERT.

Tantal und Fluor.

A. *Tantalfluoride.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Zu S. 298, Z. 4 v. u. — Die Angaben von ROSE über Verluste beim Abdampfen der Lsgg. von Ta_2O_5 in HFl und Glühen des Rückstands sind zu bestätigen. In Ggw. von H_2SO_4 verflüchtigt sich Ta nicht. Beim Aufschließen von Ta_2O_5 mit $KHFl_2$ wird ein Teil des Ta als Fluorid flüchtig. A. G. LEVY (*Analyst* **26**, (1901) 64; **40**, (1915) 204).

Zu S. 298, Z. 5 und 2 v. u. — Das „Acifluorid" von ROSE mit 68% Ta_2O_5 war wohl $(NH_4)TaFl_6$. Aus den Lsgg. von reinster Tantalsäure in reinstem HFl lassen sich krist. Verbb. [s. unter c)] erhalten. HAHN u. PÜTTER (166, 164).

Zu S. 299, Z. 5 v. o. — Die Lsgg. von reinster Tantalsäure in HFl (30 bis 40%ig) werden beim Eindampfen und Trocknen weitgehend hydrolysiert. Die Trockenrückstände sind beim Glühen nicht flüchtig. Sie werden es bei Ggw. von Fluoriden, die mit $TaFl_5$ Doppelfluoride bilden, außer wenn die Doppelfluoride vor dem Glühen hydrolytisch oder auf andere Weise (z. B. durch Abrauchen mit H_2SO_4) zers. werden. Das Ta verflüchtigt sich wesentlich als $TaFl_5$, nicht als komplizierte Verb. K. E. PÜTTER (*Dissert., Berlin* **1922**); O. HAHN u. K. E. PÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 162). Techn. reine Tantalsäure (mit bis zu 7% K_2O) gibt nach dem Lösen in HFl unter 1% Glühverlust, wenn vor dem Glühen längere Zeit an der Luft bei langsam bis auf 350° gesteigerter Temp. getrocknet wird. Der Glührückstand hält etwas Fl fest, das nur durch Abrauchen mit H_2SO_4 entfernt werden kann. HAHN u. PÜTTER (155). [Vgl. a. S. 926.]

b) $TaFl_5$. — Zu S. 299, Ende des vorletzten Absatzes. — 3. Man erhitzt $Ba_3Ta_2Fl_{16}$ im ausgeglühten Pt-Rohr und -Schiffchen auf 1000° im langsamen Strom trockner Luft und verdichtet an dem mit Eiswasser geglühten Ende. Wesentlich einfacher als Darst. 2. Ausbeute nach 45 Min. 61%, in einem andern Falle nach 2 Stdn. 70% PÜTTER; HAHN u. PÜTTER (161).

Zu S. 299, Z. 2 v. u. — Die Dampfdruckwerte ergaben für verschiedene Tempp. und Drucke, sowohl mit W. als auch mit Hexan als Vergleichsstoff, nicht die Übereinstimmung für den spezifischen Faktor der Dampfdruckregel von DÜHRING (*Neue Grundgesetze z. ration. Physik u. Chem., Leipzig* **1878**, 20), wie sie bei anderen Halogeniden vorhanden ist. R. LORENZ u. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **143**, (1925) 340).

Zu S. 301, Ende von Abschnitt A, b). — Gef. nach (3) 65.3% Ta, 34.3 Fl (ber. 65.68, 34.42). HAHN u. PÜTTER.

Auf S. 301 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

c) *Sauer.* $TaHFl_6,6H_2O$. *Tantalfluorwasserstoffsäurehydrat.* — Vielleicht schon von BERZELIUS (und H. ROSE?) beobachtet. [Vgl. S. 288; auch RUFF u. SCHILLER auf S. 299.] — Man engt die Lsg. von 8.93 g reinstem Ta_2O_5 in 50 ccm reinster 40%ig. HFl auf dem Wasserbade ein, bis sich aus der dickfl. klaren Lsg. in einer Eis-NaCl-Mischung beim Reiben der Gefäßwand mit einem Pt-Spatel ein Kristallbrei abscheidet, engt etwas weiter ein, bis bei +5° bis 10° Krist. eintritt, zentrifugiert bei 0° auf Pt-Trichter mit Konus ab, schm. von neuem, kühlt langsam ab und schleudert aus. — Filz von federförmigen Kristallskeletten mit unter 60° angesetzten seitlichen Aesten, bei langsamer Abscheidung (also aus nicht übersättigten Lsgg.) derbe Kristalle. Doppelbrechend? Schm. und erstarrt bei etwa 15° ohne festen Schmp. Über konz. H_2SO_4 bei 20° geht langsam H_2O fort unter Hydrolyse. Vielleicht gelangt man im Hochvakuum zu der wasserfreien unzers. oder nur teilweise zers. Verb. Das geschm. zieht an der Luft bei Zimmertemp. langsam etwas W. an, bleibt aber, obwohl es stark nach HFl riecht, monatelang völlig klar. HAHN u. PÜTTER (163).

		Hahn u. Pütter.		
Ta	44.86	44.90	44.73	44.74
6Fl	28.18	28.20	28.37	
$6\frac{1}{2}H_2O$	28.94	28.81	28.40	
$TaFl_6,6\frac{1}{2}H_2O$	101.98	101.91	101.50	

B. *Tantaloxyfluorid.* — Zu S. 301, Ende des 3. Absatzes. — Siehe a. S. 300 und die Angaben von Rose auf S. 298 sowie die Bemerkungen unter A, a). — Die Existenzbedingungen für die von Rose angedeutete Verb. (mit 68% Ta_2O_5) konnten nicht gef. werden. Vielleicht enthielt sein Prod. $(NH_4)TaFl_6$. Hahn u. Pütter (165, 166).

C. *Tantal, Fluor und Stickstoff.* a) *Ammoniumtantalfluoride.* — Gleich hier hinter ist auf S. 301, Z. 1 des Abschnitts C. einzufügen: — Beim Glühen eines Gemenges von Ta_2O_5 und NH_4Fl treten starke Verluste an Ta auf. A. G. Levy (*Analyst* **40**, (1915) 204). — Nun lies unter α) die Angaben über $(NH_4)TaFl_6$, wodurch „α)" auf S. 301 zu „β)" und „β)" dort zu „γ)" wird.

α) $(NH_4)TaFl_6$. — Wohl das „Acifluorid" von H. Rose. — Man engt die Mischung einer nahezu gesättigten Lsg. von 400 mg (10 Millimol.) $(NH_4)Fl$ mit 22 g (54 Milimol.) $TaHFl_6,6H_2O$ auf dem Wasserbade etwas ein und zentrifugiert auf Pt-Trichter mit Konus. Ausbeute 3 g. — Reguläre Kristallskelette von fast gleichem Brechungsexponenten wie die Mutterlauge, daher in dieser kaum zu sehen. Erhitzen auf dem Pt-Blech verflüchtigt als weißen Rauch bis auf wenig Ta_2O_5. Sll. — Gef. 70.78 u. 70.29% Ta_2O_5 (ber. 70.64). Hahn u. Pütter (165).

β) $(NH_4)_2TaFl_7$. — Zu S. 301, Z. 4 v. u. im 4. Absatz. — Glühen an der Luft führt quantitativ in Ta_2O_5 über, Ruff u. Schiller, nur wenn die Verb. vorher vollständig hydrolysiert ist. Sonst entweichen wechselnde Mengen $TaFl_5$ mit dem NH_4Fl. Wäre die Hydrolyse vollständig zu vermeiden, so würde die Verb. wohl restlos flüchtig sein. Hahn u. Pütter (166).

Tantal und Chlor.

Diesen Abschnitt auf S. 302 bis 304 lies folgendermaßen:

A. *Normale Tantalchloride.* A¹. *Mit weniger als fünfwertigem Tantal.* a) *Allgemeines.* — Red. von $TaCl_5$ mit nicht zu wenig Al liefert bei 300° im luftfreien Filtrier-Schießrohr unter Umschütteln in Ggw. von etwas $AlCl_3$ (Rk.-Beschleuniger) ein schwarzbraunes fl. Prod. mit hellem grünem Bodenkörper, das nach dem Erstarren (dunkelgrün bis schwarz) niedere Tantalchloride und (durch örtliche Überhitzung) gelegentlich Ta (neben $TaCl_5$ und $AlCl_3$) enthält. Der Bodenkörper ist in der Hauptsache höchstwahrscheinlich kristsch. $TaCl_3$, die Mutterlauge eine Mischung mit $TaCl_5$. Das erstarrte Rk.-Prod. gibt bei 2 bis 3 mm Druck, ohne zu schm., zwischen 120° und 200° (Außentemp.) sein $AlCl_3$, bei 200° das nicht gebundene $TaCl_5$ ab; über 200° mehrfach wieder $TaCl_5$-Dampf, offensichtlich durch die Selbstzers. immer niedrigerer Chloride. Der Sublimationsrückstand ist bei 250° (falls mit einer entsprechenden Menge Al red. worden ist) etwa dunkel reingrünes $TaCl_4$ (wahrscheinlich in der Hauptsache erst beim Erstarren aus dem fl. $TaCl_5$-$TaCl_3$-Gemenge gebildet, vielleicht Verb. von $TaCl_5$ mit $TaCl_3$), bei 250° bis 300° ein Gemenge von $TaCl_4$ mit $TaCl_3$, bei 350° bis 400° dunkel reingrünes $TaCl_3$ (aus dem obigen Bodenkörper und durch Zers. von $TaCl_4$); bei 500° ein grünschwarzes wechselndes Gemenge von $TaCl_3$ und $TaCl_2$; bei 600° dunkel olivgrünes $TaCl_2$; bei 680° bis 700° ein schwarzes Prod. mit 0.4 und weniger At. Cl auf 1 At. Ta (Ta-reiche Chloroverbb., feste Lsgg. oder Prodd. mit besonders fein zerteiltem Ta?). — Man bringt in den unteren etwa 20 ccm fassenden Teil des Rohrs 6 bis 8 g $TaCl_5$ und 0.17 g Al-Pulver (läßt sich besser durchmischen als Grieß), in den mittleren einen Asbestpfropfen, in den obern 1 g $AlCl_3$ (umsublimiert und dabei mehrere Stdn. im Vakuum gehalten),

evakuiert, schm. an der Luftpumpe ab, sublimiert das $AlCl_3$ in den unteren Rohrteil und erhitzt 2 bis 3 Stdn. im Al-Blockofen. Vor dem Sublimieren wird die Spitze des Rohrs in einem Druckschlauch, der das Rohr mit einer Vakuumpumpe verbindet, abgebrochen. — Mit abnehmender Valenz des Ta vertieft sich die Farbe der Körper, nimmt die Luftbeständigkeit ab ($TaCl_{<2}$ pyrophor) und verringert sich die Löslichkeit in W. unter Erhöhung der Zersetzlichkeit und Oxydierbarkeit. F. THOMAS (*Dissert.*, *Breslau* [Techn. Hochschule] **1925**); O. RUFF u. F. THOMAS (*Ber.* **55**, (1922) 1466 [I]; *Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 1, 11 [II]). Wohl definierte Verbb. sind $TaCl_2$ und $TaCl_3$. Die anderen Prodd. sind Gemische oder Komplexverbb., auch mit $TaCl_5$. RUFF u. THOMAS (II, 17). Die ber. Mol.-Vol. sind größer als die gef. Der Unterschied nimmt mit abnehmendem Cl-Gehalt ab, anscheinend weil das Mol.-Vol. durch nicht abgesättigte Valenzen entsprechend vergrößert wird. RUFF u. THOMAS (II, 16).

b) *Niedrigste Tantalchloride (?).* — Ihre Existenz ist wahrscheinlich. RUFF u. u. THOMAS (II, 17). — B. s. unter a). — Fast metallisch. Pyrophor. D.[24] 8.65. K. W. entw. wenig H, NaOH so viel, wie zu erwarten ist, wenn sämtliches Ta zu Ta_2O_5,aq. oxd. wird, obgleich der Cl-Gehalt nicht einmal zur B. von Ta_2Cl reicht. Die Verhältnisse liegen ziemlich ähnlich wie beim „pyrophoren Sb", einer festen Lsg. von $SbCl_3$ in Sb. — Gef. (nach Abzug von Al_2O_3) Ta : Cl = 95.08 : 4.92, 92.6 : 7.4 (ber. für Ta_2Cl 91.8 : 8.9). RUFF u. THOMAS (II, 16).

c) $TaCl_2$. α) *Wasserfrei.* — Nach a) bei 600°. Einmal entstand nahe bei 500° ein 18.5% Ta neben 81.5% $TaCl_2$ enthaltendes pyrophores Prod. [S. a. bei der Red. des $TaCl_5$ durch Mg.] — Dunkel olivgrün. D.[24] 4.76; Mol.-Vol. 53 (ber. 56.3). W. löst nicht, oxd. bei 0° kaum merklich, beim Erwärmen schneller unter Entw. von H zu $TaCl_3$, das sich grün löst. Die entw. Menge H entspricht der Aufnahme einer positiven Valenz des Ta''. $TaCl_3$ beschleunigt den Vorgang. RUFF u. THOMAS (II, 15, 2, 16, 3). NaOH löst in der Kälte und bei genügender Verd. ohne Entw. von H und ohne Änderung der Wertigkeit. Die Lsg. oxd. sich außerordentlich schnell an der Luft, entwickelt beim Erwärmen H (schneller als die $TaCl_3$-Lsg.) und bildet über einem braunen Hydroxyd hinweg Tantalsäure. RUFF u. THOMAS (I, 1467). — Gef. (nach Abzug von Al_2O_3) 71.27 (71.4)% Ta, 28.73 (28.6) Cl (ber. 71.9, 28.1). RUFF u. THOMAS (II, 15).

β) *Mit 2 Mol. H_2O[?].* — Es folgt Abschnitt A, a) von S. 302 mit folgenden Ergänzungen: — Ist $HTa_3^{II}Cl_7,4H_2O$, K. LINDNER mit H. FEIT (*Ber.* **55**, (1922) 1465); $Ta_3^{III}OCl_7,3H_2O$. RUFF u. THOMAS (II, 4). [S. diese Verbb.]

d) $(Ta_6Cl_{12})Cl_2,7H_2O$ [?]. — Es folgt Abschnitt A, b) von S. 302.

e) *Zwischen $TaCl_2$ und $TaCl_3$ liegende Körper (?).* — Nach a) bei 500°. Der Gehalt an $TaCl_3$, das verhältnismäßig langsam zerfällt, hängt von der Zeit des Erhitzens und dem Druck beim Sublimieren ab. — Mit 42 Mol.-% $TaCl_3$ D.[24] 4.33. RUFF u. THOMAS (II, 14, 2, 16).

f) $TaCl_3$. α) *Wasserfrei.* — Nach a) bei 350° bis 400°. Enthält kein $TaCl_4$, wenig oder kein $TaCl_2$. Wie Al wirken Zn, Sn, Pb [s. bei $TaCl_5$]. — Dunkel reingrün. D.[21] 3.84; Mol.-Vol. 74.8 (ber. 79.0). W. löst bei 0° langsam und wenig, bei gewöhnlicher Temp. schnell. Die tiefgrüne Lsg. oxd. sich an der Luft langsam; sehr langsam in Ggw. von freier Säure. Die entstehende Tantalsäure bleibt zunächst kolloid gel., wird aber durch HCl ausgeflockt; wohl auch durch KFl, $Na_2B_4O_7$, Na_2HPO_4, $K_4Fe(CN)_6$. Sonstige Rkk. der wss. Lsg.: NaOH in geringer Menge grüne Flocken, ll. im Übsch. grün; NH_3 grüne Flocken, unl. im Übsch., schnell durch Oxd. braun; $(NH_4)_2S$ quantitativ tiefgrünes Hydroxyd; Na_2S Nd., l. im Übsch., Lsg beim Schütteln braun, wieder grün beim Stehen; $Na_2S_2O_3$ Nd., l. im Übsch.; Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ fällen unvollständig $Ta(OH)_3$; $K_2C_2O_4$ dunkel olivgrünen Nd., l. in starker HCl mit hellerer grüner Farbe (Komplex-B.); KCN in geringer Menge dunkelgrünes Cyanid, l. in

KCN, durch starke HCl zers. NaOH gibt zunächst grünes Hydroxydgel, dann Lsgg., die sich schnell oxd. und bei längerem Kochen unter Entw. der ber. Menge H Tantalsäure bilden mit einem braunen Hydroxyd als Zwischenprod. Dasselbe entsteht durch verd. HNO_3, Cl-W. oder H_2O_2 in saurer Lsg. In alkal. Lsg. gibt H_2O_2 eine braune klare Lsg., die ein Pertantalat enthalten dürfte und beim Aufkochen unter Entw. von O farblos und trübe wird. — Gef. (nach Abzug von Al_2O_3) 62.12, 63.18, 63.4, 63.57% Ta; 37.98, 36.82, 36.6, 36.43 Cl (ber. 63.05, 36.95). RUFF u. THOMAS (I, 1466, 1473, 1472; II, 2, 13, 16, 12, 3).

β) *Wasserhaltig.* — S. im Abschnitt B.

g) *Zwischen $TaCl_3$ und $TaCl_4$ liegende Gemische.* — Nach a) bei 250° bis 300°. Gießt man die Schmelze (Eutektikum) von dem festen Bodenkörper ($TaCl_3$) ab, läßt erstarren und dest. $TaCl_5$ ab, so erhält man eine obere Schicht von reinem $TaCl_4$ und eine untere seines Gemischs mit $TaCl_3$. Eiswasser löst $TaCl_3$ + HCl, läßt ungel. Tantalsäure und festes $TaCl_3$. RUFF u. THOMAS (I, 1471; II, 11).

h) $TaCl_4$. — Bis zur Best. des Kristallgitters ungewiß, ob Verb. des Ta^{IV} oder (s. Verhalten gegen W.) eine komplexe von $TaCl_3$ mit $TaCl_5$ vorliegt. — Man red. $TaCl_5$ nach a) mit weniger als der ber. Menge Al und dest. übsch. $TaCl_5$ unter 3 mm Druck bei 200° bis 250° ab. — Dunkel reingrün. $D.^{20}$ 3.57; Mol.-Vol. 90.5 (ber. 101.7). W. zers. schnell in grüne $TaCl_3$-Lsg. und einen tief dunkeln Nd. von mit $TaCl_3$ verunreinigter Tantalsäure. Sd. NaOH oxd. zu Ta_2O_5,aq. unter Entw. der ber. Menge H. — Gef. 55.7 (55.9)% Ta, 44.3 (43.8) Cl (ber. 56.2, 43.8). RUFF u. THOMAS (II, 10, 2, 16; I, 1470).

A². *Tantalpentachlorid.* $TaCl_5$. — Es folgen die Angaben auf S. 302 bis 304 mit folgenden Ergänzungen:

α) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 302, Z. 6 im letzten Absatz (Darst. 1.). — Man erhitzt Ta unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im Cl-Strom bei 600° und trennt von etwas Oxyd durch ein- oder zweimaliges Dest. im N- oder Cl-Strom. H. FEIT (*Dissert., Berlin* **1923**); K. LINDNER u. H. FEIT (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 10 [II]).

Zu S. 303, Z. 10 v. o. (Darst. 1.). — Man entwässert, nachdem das im Quarztiegel geglühte Gemenge von 20 g Ta_2O_5 und 10 g Zuckerkohle in das Quarzrohr des App. (Hähne mit zerflossenem P_2O_5 geschmiert) gefüllt ist, diesen bei 1000° bis 300° im CO_2-Strom, ersetzt diesen durch einen ziemlich geschwinden (Blasen noch bequem zählbar) Cl-Strom und erhitzt wieder. Die Dest. beginnt bei 700° bis 800° und ist bei 1000° zu Ende. Dauer 30 Min. Umdest. der mit einigen Kohleflittern durchsetzten Masse. W. BILTZ u. A. VOIGT (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 73). — 1ª. Aus Ta und $COCl_2$. K. LINDNER mit H. FEIT (*Ber.* **55**, (1922) 1462 [I]).

Zu S. 303, Z. 11 v. o. (Darst. 2.). — [B. aus Ta_2O_5 s. a. bei diesem, S. 925.]

Zu S. 303, Z. 15 v. o. (Darst. 2.). — Auch PENNINGTON (*Derivatives of Cb and Ta, Thesis, Univ. Penn.* **1895**, 34). Bei etwa 330° entsteht allmählich $TaCl_5$. RUFF u. THOMAS (II, 6).

Zu S. 303, Z. 7 von Darst. 3. — Die Einw. erfolgt erst bei 270° langsam, RUFF u. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **156**, (1926) 214); fast nicht, bei 330° allmählich unter B. von $COCl_2$. RUFF u. THOMAS (II, 6).

Zu S. 303, Z. 11 v. u. im 1. Absatz (Ende von Darst. 3.). — Das beste Verf. zur Darst. Man leitet in einem weiten Quarzrohr über Ta_2O_5, dem zur Beschleunigung der Rk. auf 1 Mol. 1 At. C zugesetzt ist, einen mit CCl_4 gesättigten Cl-Strom, läßt das im Rohr nicht festgehaltene $TaCl_5$ in einer Vorlage sich absetzen und dest. etwas $WOCl_4$, das gelblich färbt, unter 1 bis 2 mm Druck gegen 120° ab in einem el. geheizten Rohr, dessen Drahtwicklungen nach dem Ende zu immer weiter werden. RUFF u. THOMAS (II, 4). — 3ª. Erhitzen von Ta_2O_5 im sehr langsamen $COCl_2$-Strom auf 400°. $TaCl_5$ sublimiert an das Ende des Jenaer Glasrohrs. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **152**, (1911) 88).

Zu S. 303, Z. 7 v. u. im 1. Absatz (Darst. 4.). — S_2Cl_2 wirkt bei 330° allmählich unter S-Abscheidung. RUFF u. THOMAS (II, 6).

Zu S. 303, Ende des 1. Absatzes. — Das Gemenge von Cl und S_2Cl_2-Dampf ergibt eine kein freies Cl enthaltende Verb. Ta_2O_5 wird aus mehrfach umkrist. K_2TaFl_7 dargestellt. G. W. SEARS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 1583, 1585). — *Rein*: Man bringt reines Ta_2O_5 [S. 924] in das Rohr eines vollständig aus Glas zusammengesetzten App. [Abb. im Original], leitet unter gelegentlichem Erwärmen mehrere Stdn. Cl durch diesen, bringt in einen unten an das Rohr angeschm. Kolben S_2Cl_2, kocht es, während gleichzeitig das Ta_2O_5 bis nahe zum Weichwerden des Glases erhitzt wird, bis sämtliches Ta_2O_5 in $TaCl_5$ übergegangen ist und dieses sich in einer an das Ende des Rohrs angeschm. Vorlage gesammelt hat, treibt den Übsch. an S_2Cl_2 durch ein Kugelrohr nach einer Vorlage, dest. das $TaCl_5$ in eine zweite an die erste angesetzte Vorlage, erhitzt es, während Cl in lebhaftem Strom durch den erwärmten App. geht, zum Sieden, bis der Rest des S_2Cl_2 und etwas $TaCl_5$ übergegangen sind, verdrängt, während $TaCl_5$ abkühlt, Cl durch trockene Luft, kocht das $TaCl_5$ unter langsamem Durchsaugen von Luft, setzt dieses nach dem Abkühlen des $TaCl_5$ fort und dest. schließlich das $TaCl_5$ in Kölbchen, die verschlossen werden. G. W. SEARS u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 835). — 5. Erhitzen von Ta_2O_5 mit $AlCl_3$. RUFF u. THOMAS (I, 1467). Die Umwandlung erfolgt schnell und ist schon gegen 250° möglich. RUFF u. THOMAS (II, 6). — 6. Aus Ta_2O_5 und WCl_6, das in $WOCl_4$ übergeht, bei 330° allmählich. RUFF u. THOMAS (II, 6). — 7. Aus Ta-Fe-Legierungen durch Verflüchtigung im HCl-Strom bei 900° quantitativ. TRAVERS (*Compt. rend.* **166**, (1918) 494).

β) *Eigenschaften.* — Zu S. 303, Z. 4 im letzten Absatz. — Nach (1) hellgelbes Pulver, LINDNER u. FEIT (II), rein weißes lockeres Kristallpulver, BILTZ u. VOIGT (73); nach (4) rein weiß. SEARS u. BALKE (837). — $D.^{27}$ (unter Toluol) 3.68; Mol.-Vol. 97.5 (ber. 124.4). RUFF u. THOMAS (II, 16).

Zu S. 303, Z. 8 v. u. — Sublimiert zum größten Teil unter 1 bis 2 mm Druck bei 200° bis 220°. RUFF u. THOMAS (II, 5).

Zu S. 303, Z. 7 v. u. — Geschm. ist ein mindestens ebenso guter Isolator wie Leitfähigkeitswasser (gef. bei 230° bis 240° $k = 0.30 \times 10^{-6}$). Die Feststellung von W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) 1110), daß es elektrol. gut leitet, wurde wohl an Fremdelektrolyt enthaltendem gemacht. BILTZ u. VOIGT (74). — Die gelbe Schmelze siedet bei etwa 233°. LINDNER u. FEIT (II, 10).

Zu S. 303, Z. 6 v. u. — Geschm. löst S, der bei Erkalten nur zum kleinern Teil wieder abgeschieden wird, zum größern das $TaCl_5$ färbt. Roter P liefert in der zur Red. zu Ta^{III} nötigen Menge im evakuierten Schießrohr [wie auch bei den andern Redd.] ein schmutzig graues festes Red.-Prod. [S. unter Ta, P und Cl.] RUFF u. THOMAS (II, 7, 6). Elektrolyse des geschm. mit Alkalichloriden im V-Rohr zwischen C-Elektroden red. (wohl durch das Alkalimetall). Es entsteht eine dunkle M., die nach Ausziehen des unverbrauchten $TaCl_5$ mit CS_2 sich in HCl grün löst. LINDNER mit FEIT (I, 1463). Na red. zu Ta [S. 278], H. ROSE (*Pogg.* **100**, (1857) 146); Na-Amalgam zu $TaCl_2$ [S. 302], CHABRIE (*Compt. rend.* **144**, (1907) 804), oder andere Verbb. [S. 929]. Mg liefert dunkle M.M., die $TaCl_2$ enthalten, Al dieses, $TaCl_3$ und andere Prodd. [s. unter A, a)], Zn, Sn (weniger kräftig als Mg) und Pb bei 350° bis 400° dunkle M.M., die mit W. grüne $TaCl_3$-Lsgg. geben. Bei höherer Temp. schreitet die Red. bis zum Ta weiter. Die Einw. von As, Sb und Bi ist unwesentlich. RUFF u. THOMAS (II, 7). Pulveriges Al, Zn und Pb red. (im N-Strom) bei 600° zu M.M., die Ta^{II} enthalten und an HCl die Verb. HTa_3Cl_7 abgeben. LINDNER mit FEIT (I, 1462); K. LINDNER (*Z. anorg. Chem.* **160**, (1927) 60). Hg scheint nicht merklich zu red. RUFF u. THOMAS (II, 8). — Geschm. greift Glas, RUFF u. THOMAS (I, 1468), stark Pt an. BILTZ u. VOIGT (74).

Zu S. 303, Z. 5 v. u. — Nur beständig, wenn die Luft (oder der N) mit bestem P_2O_5 getrocknet ist. SEARS (1585).

Zu S. 303, letzte Zeile. — Wss. Medien zers. mehr oder minder schnell. LINDNER u. FEIT (II, 10).

Zu S. 304, Z. 6 v. o. — Konz. HCl zers. erst nach längerer Zeit. LINDNER u. FEIT (II, 11). Cl wird nicht eingeschlossen. SEARS.

Zu S. 304, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — Von org. Mitteln löst CS_2 am besten, Aceton in hohem Maße mit gelber Farbe, die bei zunehmender Konz. (wohl durch Zers.) orange und dunkelrot wird. Dann erfolgt das Lösen unter Erwärmung und Ausstoßen von HCl-Nebeln. Ll. in A.; allmählich, besonders beim Erwärmen, Tantalsäure abgeschieden. Wl. in CCl_4, Chloroform und Bromäthyl. Unl. in Ae. und Benzol. LINDNER u. FEIT (II, 11).

Zu S. 304, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — A. und Aceton scheinen zunächst zu dissoziieren unter B. von Einlagerungsverbb. [s. das Piperidinderivat unter Ta und C], dann als erstes Prod. der Hydrolyse $TaOCl_3$ zu bilden [s. seine Additionsverb. mit $C_5H_5N.HCl$]. Sd. Aceton liefert $TaOCl_2$ [s. die C_5H_5N-Verb.], sd. A. Tantalsäure. LINDNER u. FEIT (II, 14). In den Lsgg. in org. Mitteln, die eine Dissoziation ausschließen (namentlich CS_2), entstehen (ähnlich wie beim $SbCl_3$) Additionsverbb. mit NH_3 [s. im Abschnitt D.], org. Basen, Aldehyden, Ketonen, Kohlenwassertoffen und halogenierten KWW., die beim Vers., sie zu isolieren, sofort an der Luft zerfallen [außer einem Pyridin-Additionsprod.]. LINDNER u. FEIT (II, 14). Die Additionsverbb., die (in dem angegebenen Lösungsmittel) beim langsamen Eintropfen von 1 Mol. der org. Verb. in 1 Mol. $TaCl_5$ in 4.8%ig. Lsg. unter Eiskühlung entstehen, sind (Lösungsmittel CS_2) bei Benzol gelblich kristsch., Benzaldehyd rotbraun kristsch., Salicylaldehyd weiß, Anilin rot amorph, Chinolin gelb amorph, (in CCl_4) bei CCl_4 hel gelbe Würfel, (in Bromäthyl) bei Aceton hellgelber Nd., der sich sofort wieder löst. Eisessig, Salicylsäure und Nitrobenzol geben in CS_2-Lsg. keinen Nd. LINDNER u. FEIT (II, 11). Elektrolyse abs. alkoh. oder alkoh.-HCl-Lsgg. ergibt schwach bräunliche Lsgg., in denen niedrigwertiges Ta nicht sicher nachgewiesen werden konnte. LINDNER mit FEIT (I, 1463).

Zu S. 304, Ende des Abschnitts A, c). — Gef. nach (1) 50.69 (50.65)% Ta, 49.36 (49.38) Cl, Summe 100.05 (100.03) (ber., für Ta = 181.5, 50.58, 49.42). BILTZ u. VOIGT (74). Reinigt man unter Verdrängung der Cl-Atm. durch trockene Luft und Dest. unter Atm.- oder vermindertem Druck, so ist die Zus. des $TaCl_5$ etwas verschieden. SEARS u. BALKE (844).

B. *Tantal, Chlor und Wasserstoff [?]. Tantal(2)-chlorosäuren (?).* a) *Allgemeines.* — Aus dem Red.-Prod. des $TaCl_5$ durch pulveriges Pb (auch Zn oder Al) läßt sich durch Auskochen mit HCl und Einleiten von HCl-Gas die Ta^{II} im komplexen Anion enthaltende Chlorosäure $HTa_3Cl_7,4H_2O$ oder $H[Ta_3Cl_7.H_2O],3H_2O$ gewinnen, von der auch verschiedene Salze bekannt sind. Andere ($H_2Ta_3Cl_8$ und $H_3Ta_3Cl_3$) sind als Pyridiniumsalze bekannt. In $[Ta_3Cl_7]$ kann 1 At. Cl durch SO_4 oder Br ersetzt werden. Die Verbb. sind sehr ähnlich denen des Mo^{II}, aber die Anionen beim Ta sind weit stärker komplex, sodaß die Neigung zur thermischen Zers., zur Dissoziation, zur Hydrolyse durch Alkalien und zur Ersetzung des Cl durch Br geringer ist. Das Verhältnis Ta : Cl sinkt bei alkal. Hydrolyse nicht unter 3 : 5, bei saurer nicht unter 3 : 6. K. LINDNER u. H. FEIT (*Z. anorg. Chem.* **137**, (1924) 72, 66, 76, 74, 75 [III]). — Nach der Entstehungsgeschichte, der festen Bindung des einen Mol. H_2O und der volumetrischen Wertigkeitsbest. (durch die Menge des entw. H beim Kochen mit NaOH) liegt nicht die Verb. $(HTa_3^{II}Cl_7.H_2O),3H_2O$, sondern ein *Oxychlorid* $Ta_3^{III}OCl_7,3H_2O$ [s. unter C, d)] vor. RUFF u. THOMAS (II, 19). Dieses ist nach der Entstehungsweise unwahrscheinlich. Die grüne Ausgangslsg. enthält Ta^{II}, nicht Ta^{III}. Das festgebundene eine Mol. H_2O gehört zum Anion der Säure. Zuverlässiger als die volumetrische

Wertigkeitsbest. ist die gravimetrische (durch amkal. $AgNO_3$-Lsg.) und die titrimetrische (mit $KMnO_4$) [s. a. LINDNER u. FEIT (III, 70)]. Indirekt beweisen die fast identischen Formeln der Mo^{II}-Halogenverbb. die Zweiwertigkeit des Ta in der ganzen Reihe der Verbb. LINDNER (59).

b) $HTa_3Cl_7,4H_2O$. *Oder* vielmehr $H[Ta_3Cl_7.H_2O],3H_2O$. — Man erhitzt 2 Mol. $TaCl_5$ mit 3 At. pulvrigem Pb (oder Zn) im einseitig geschlossenen Jenaer Rohr unter Durchleiten von trockenem N auf 600°, entfernt sublimiertes übsch. $TaCl_5$, kocht mehrmals am Rückflußkühler mit verd. HCl aus, bis die Lsg. nur noch schwach grün gefärbt ist, filtriert von $PbCl_2$, entfernt die Pb-Reste mit H_2S (Zn nach Zugabe von $NaC_2H_3O_2$), engt die Lsg. (in der Leere) ein, leitet so lange HCl-Gas ein, bis die Verb. quantitativ ausfällt, saugt ab und wäscht mit wenig A. und Ae. — U. Mk. schwarzgrüne regelmäßige Sechsecke. Gibt (unter Luftabschluß) bis 100° kein H_2O ab, bei 111° bis 205° 3 Mol. (gef. in 6 Stdn. bei 205° 6.48, 6.36%, ber. 6.24%). Daraus folgt die Konstitutionsformel. Bei 232° Zers. unter B. von HCl. Die frisch gefällte Verb. ist wl. in W., zl. in HCl, ll. in A. zu sehr stark grünen, blau fluoreszierenden Lsgg. W. spaltet (beim Kochen am Rückflußkühler) 2 At. Cl ab (gef. 7.42 u. 7.85%, ber. 8.19). In alkal. Lösungsmitteln ist die Hydrolyse vollständig [s. $\{Ta_3Cl_5(H_2O)_5\}OH$,aq.]. In A. zerfällt das Anion nicht, denn nur $^1/_{40}$ des gesamten Cl werden ionisiert (gef. 0.77% von 28.67%). Die Lsg. in verd. sd. H_2SO_4 enthält nur Ta^{II}. In der Druckflasche oxd. J in HCl-Lsg. nicht quant., amkal. $AgNO_3$-Lsg. in alkoh. Lsg. quant. zu Ta^V. Pyridin und $C_5H_5N.HCl$ geben in HCl- und A.-Lsg. keinen Nd. H. FEIT (*Dissert.*, *Berlin* **1923**); LINDNER u. FEIT (I, 1462; III, 66, 69, 68, 71).

	Berechnet	LINDNER u. FEIT Gefunden							
Ta	62.89	62.38	62.31	61.27	63.38	62.52	62.41	62.76	62.63
Cl	28.67	28.16	28.07	28.19	28.80	28.45	29.23	29.35	28.71

C. *Tantal, Chlor und Sauerstoff.* a) *Tantaloxychlorid von unbestimmter Zusammensetzung [?].* — Nun folgt Abschnitt B, a) von S. 304.

b) $TaOCl_3$. — In Verb. mit C_5H_5N bekannt. [S. unter Ta und C.]

c) TaO_2Cl. — Bleibt nach Erhitzen von $TaCl_5$ unter 1 bis 2 mm Druck auf 500°. — Gef. 71.51 (71.63)% Ta, 14.58 (14.09) O [wohl aus der Differenz], 13.91 (14.28) Cl; Ta : O : Cl = 1 : 2.313 : 0.9954 (1 : 2.2314 : 1.0205). RUFF u. THOMAS (II, 5).

d) $Ta_3^{III}OCl_7,3H_2O$ [?]. — Ist $H[Ta_3^{II}Cl_7.H_2O],3H_2O$ von LINDNER u. FEIT [s. unter B, b)]. — 1. Man leitet HCl-Gas in $TaCl_3$-Lsg. — 2. Man dampft mit HCl versetzte $TaCl_3$-Lsg. bei vermindertem Druck ein. — Grüne sechsseitige Blättchen. D.[20] 3.79. Gibt bis 205° 3 Mol. H_2O ohne Zers. ab. — Gef. 64.0 (62.46, 62.6)% Ta, 28.3 (28.72) Cl (ber. 63.2, 28.9). RUFF u. THOMAS (II, 19, 16).

e) $[Ta_3^{II}Cl_5(H_2O)_5]OH$,aq. [?]. *Tantal(2)-chlorohydroxyd.* Oder etwa $[Ta_3^{III}Cl(OH)_2Cl_5,3H_2O],3H_2O$ [?]. — Erste Formel nach LINDENER u. FEIT, zweite nach RUFF u. THOMAS. — Man löst $H[Ta_3Cl_7],4H_2O$ unter gelindem Erwärmen in verd. KOH, fällt durch Ansäuern mit Essigsäure, saugt ab und trocknet mit A. und Ae. — Dunkelbraun; amorph. 5 Mol. H_2O lassen sich beim Entwässern nicht entfernen, der Rest (bei 2 Darstt. 3.72 und 2.60 Mol. H_2O) scheint adsorbiert zu sein. Unl. in A. und W.; l. in heißer HCl grün. — Gef. in der Verb. mit 3.72 Mol. H_2O : 61.05 (60.67)% Ta, 20.43 (19.63) Cl, 7.48 H_2O (ber. 60.78, 19.79, 3.65), b) in der mit 2.60 Mol. H_2O : 62.28 (63.7, 62.51)% Ta, 20.31 (20.17, 19.95) Cl, 5.35 H_2O (ber. 62.9, 20.2, 5.41). LINDNER u. FEIT (III, 76). Gef. 61.9 Ta, 20.1 Cl, 6.52 Kristall-H_2O (ber. 61.8, 20.15, 6.14 für 3 Mol.). RUFF u. THOMAS (II, 23).

f) *Chlorotantalate.* — Nun folgt der vorletzte Absatz von S. 304.

D. *Tantal, Chlor und Stickstoff. Tantalchlorid-Ammoniak [?].* — Einleiten von NH_3-Gas in gesättigte Lsg. von $TaCl_5$ in CS_2 liefert eine gelbe Additionsverb., die durch rote Rk.-Prodd. des NH_3 mit CS_2 verunreinigt ist. Die ähnlich in sd. Lsg. des $TaCl_5$ in CCl_4 entstehende hellgelbe Verb. zersetzt sich ebenfalls beim Absaugen. Ebenso unbeständig ist der kristsch. Nd. aus alkoh. $TaCl_5$-Lsg. durch alkoh. NH_3 in der Kälte. LINDNER u. FEIT (II, 13).

E. *Tantal, Chlor und Schwefel.* $H_2[Ta_3^{II}SO_4Cl_6],xH_2O$. [?] *Tantal(2)-sulfato-chlorosäure.* α) *Wasserfrei.* — Aus β) bei 205° in 11 Stdn. — Gef. Verlust an H_2O 1.92% (ber. 2.06). LINDNER u. FEIT (III, 76).

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* Oder $Ta_3^{III}(OH)SO_4.Cl_6$. *Tantal(3)-sulfatchlorid. Basisch.* — Letztere Formel nach RUFF u. THOMAS. — Man red. $TaCl_5$ mit Pb [S. 932], kocht mit verd. H_2SO_4 aus, dampft die von $PbSO_4$ befreite Lsg. in der Leere ein, läßt bei mäßiger H_2SO_4-Konz. krist., saugt ab und wäscht mit A. und Ae — Tief grün, kristsch. Bei 205° wasserfrei. Gut l. in W. — Gef. 62.50 (62.69)% Ta, 10.96 (10.93) SO_4, 24.87 (24.70) Cl (ber. 62.34, 11.00, 24.36). LINDNER u. FEIT (III, 75). Gef. 62.60 Ta, 10.95 SO_4, 24.79 Cl (ber. 62.50, 11.1, 24.45). RUFF u. THOMAS (II, 23).

F. *Tantal, Chlor und Fluor.* — Es folgt der letzte Absatz von S. 304.

Tantal und Brom.

E. *Tantal, Brom und Chlor.* — So lies auf S. 308, Z. 1 v. o. und fahre fort:

a) *Tantal(2)-chlorobromide.* a[1]) $[Ta_3Br_6]Cl,3^1/_2H_2O$. — Nun folgt der 1. Abschnitt von S. 308.

a[2]) $Ta_3Cl_6Br_3$ [?]. — Ist in einer Pyridinverb. bekannt. [S. unter Ta und C.]

b) *Tantal(2)-chlorobromosäuren [?]* oder *Tantal(3)-oxychlorobromide [?] im allgemeinen.* — Außer der Säure c) sind dargestellt Pyridinsalze von ihr, von $H[Ta_3Cl_6Br]$, $H_3[Ta_3Cl_6Br_3]$ und von $H[Ta_3Cl_6.Br.H_2O]$, in der H_2O durch C_5H_5N ersetzt ist. K. LINDNER u. H. FEIT (*Z. anorg. Chem.* **137**, (1924) 74 [III]). Mit Ausnahme von a[2]) liegen Abkömmlinge von Ta_3OCl_6Br mit 3wertigem Tantal vor. O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 23 [II]).

c) $H[Ta_3^{II}Cl_6.Br.H_2O],3H_2O$ [?]. *Oder* $Ta_3^{III}OCl_6Br,3H_2O$ [?]. — Die erste Formel nach L. u. F., die zweite nach R. u. TH. — Man red. $TaCl_5$ mit Pb (wie bei HTa_3Cl_7 [S. 934], kocht mit verd. HBr aus, entfernt Pb und dampft die tief grüne Lsg. in der Leere ein. — Die Entwässerung zeigt die Sonderstellung von 1 Mol. H_2O an. Wird oxd. durch H_2O_2 in amkal. Lsg. unter Verlusten an Br, durch sd. amkal. $Cu(NO_3)_2$ quantitativ, in der Kälte teilweise. — Gef. 60.52 (60.25, 60.41)% Ta, 23.10 (23.37) Cl, 7.46 (8.74) Br (ber. 59.82, 23.37, 8.78). LINDNER u. FEIT (III, 74). Gef. 60.39 Ta, 23.24 Cl, 8.10 Br (ber. 60.0, 23.45, 8.82). RUFF u. THOMAS (II).

Auf S. 309 ist vor „Tantal und Bor" einzufügen:

Tantal und Phosphor.

Phosphor[3?]-tantal[3?]-chlorid. — Beim Erhitzen von $TaCl_5$ mit rotem P in einer zur Red. zu Ta^{III} gerade hinreichenden Menge im evakuierten Schießrohr bildet sich ein schmutzig graues festes Prod., das nach dem Absublimieren des $TaCl_5$ im Vakuum bei 250° einen dunkeln Rückstand (u. Mk. mit derben hellern und dunklern Kristallbrocken) hinterläßt, der mit W. stark aufzischt. Anscheinend Komplexverb. RUFF u. THOMAS (II, 6).

Tantal und Bor.

A. *Tantalborid.* — Hier hinter füge auf S. 309 an: — Wird dem Gemenge von Erz, Reduktions- und Flußmittel Borat oder Borsäure zugegeben, so schm. es leichter; es wird eine leichtfl. Schlacke gebildet, und etwas B legiert sich, wodurch die Eigenschaften des Ta verbessert werden. P. GIROD u. SOC. AN. ELECTROMÉT. (PROCÉDÉS P. GIROD) (*Franz. P.* 410403 (1909); *J. Soc. Chem. Ind.* **29**, (1910) 828).

Tantal und Kohlenstoff.

A. *Tantalcarbide.* b) TaC. — Zu S. 309, Z. 3 im 4. Absatz v. u. — 1. Man erhitzt ein Gemisch von Ta_2O_5 und Kohle im Mo-Schiffchen (im mit Widerstandsdraht bewickelten Porzellanrohr bei 1250° im H-Strom. Das Prod. enthält keine freie Kohle. E. FRIEDERICH u. L. SITTIG (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 174). Aus Ta_2O_5 und Zuckerkohle im el. Graphitrohrofen. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 8, 45). — 2. Aus $TaCl_5$-Dampf, H und etwas CO, entsprechend TaN [S. 927]. VAN ARKEL u. DE BOER (348). [Ebenso VAN ARKEL (*Chem. Weekbl.* **24**, (1927) 90).] — Nach (1) braun, wohl von geringen Mengen TaN, die das an sich dunkelgraue Prod. verfärben, FRIEDERICH u. SITTIG; nach (2) schwarz, hart. VAN ARKEL u. de BOER. Kubisch, flächenzentriert, vom Typus des NaCl. 4 Mol. im Elementarparallelepiped. Die Gitterpunkte sind wohl neutrale At. Kantenlänge des Elementarwürfels a nach (1) = 4.49 Å, K. BECKER u. FR. EBERT (*Z. Phys.* **31**, (1925) 269); auch FRIEDERICH u. SITTIG (188); 4.427, GOLDSCHMIDT; nach (2) 4.56. A. E. van ARKEL (*Physica* **4**, (1924) 294). — Nach (1) D. des geschm. 13.96, FRIEDERICH u. SITTIG (174) (ber. 13.95, BECKER u. EBERT); nach (2) Mol.-Vol. 14.7. VAN ARKEL (288). — Härte 9 bis 10. Schm. bei 4000° bis 4100° abs. unter Zers. FRIEDERICH u. SITTIG (174, 189). — Leitet metallisch. VAN ARKEL. Spez. Widerstand $\sigma \times 10^4$ bei Zimmertemp. 1.75, beim Schm. 3 bis 4 Ohm. FRIEDERICH u. SITTIG (189).

Zu S. 309, letzte Zeile des 4. Absatzes v. u. — Das pulverige verbrennt beim Glühen an der Luft unter hellem Aufleuchten zu Ta_2O_5 (gef. Gew.-Zunahme 14.5, ber. 14.47). Unl. in allen Säuren. FRIEDERICH u. SITTIG (174).

B. *Tantaloxalsäure.* — Zu S. 309, Schluß des 3. Absatzes v. u. — Hydrolysiert leichter als Nioboxalsäure in Ggw. von Tannin in sd. schwach saurer Lsg. [s. a. S. 891]. Dieses gibt bei 33% oder mehr Ta_2O_5 im Gemenge mit Nb_2O_5 schwefelgelbe, bei übsch. Nb orange oder rötliche Färbung. A. R. POWELL u. W. R. SCHOELLER (*Analyst* **50**, (1925) 485; *Z. anorg. Chem.* **151**, (1926) 222).

C. *Tantal, Kohlenstoff und Stickstoff.* a) *Tantalnitridcarbide.* α) *Unrein.* — So lies auf S. 309, Z. 1 des 2. Absatzes v. u., laß diesen folgen, lies:

β) TaN,9TaC(?) *oder Gemenge.* — Laß nun diesen Abschnitt folgen und füge auf S. 310 an Z. 2 v. o. an:

b) *Ammoniumtantaloxalat.* $3(NH_4)_2O,Ta_2O_5,6C_2O_3,3H_2O$(?). — Scheint sich, zum Unterschiede von der Nb-Verb. [S. 246], nicht bilden zu können. POWELL u. SCHOELLER.

c) *Tantal(3)-cyanid[?].* $Ta(CN)_3$[?]. — Aus $TaCl_3$-Lsg. durch wenig KCN. — Dunkelgrüner Nd. Starke HCl entw. HCN. L. in KCN. O. RUFF u. F. THOMAS (*Ber.* **55**, (1922) 1473).

D. *Verbindungen von Tantalhalogeniden mit organischen Stoffen.* — So lies auf S. 310, Z. 3 v. o. und fahre fort:

D[1]. *Von Tantalfluorid.* a) *Mit Pyridinfluorhydrat.* β) $3C_5H_5N.HFl,2TaFl_5,2H_2O$. — Zu S. 310, Z. 4 im 3. Absatz. — Nach P. BROWN trigonal; a : c = 1 : 1.6259. m{11$\bar{2}$0}, r{10$\bar{1}$1}, q{01$\bar{1}$2}. (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$101) = *99° 42′, (01$\bar{1}$2) : ($\bar{1}$012) = 72° 42′, (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$012) = 105° 9′.

D[2]. *Von normalen Tantalchloriden.* — So lies auf S. 310 nach Abschnitt D[1], b) und fahre fort:

a) *Mit verschiedenen Stoffen.* — Siehe LINDNER u. FEIT unter $TaCl_5$ [S. 933].

b) *Mit Pyridin.* b[1]) $Ta_3^{III}Cl_9,C_5H_5N$. — Die Verb. $(C_5H_5N)H_3Ta_3Cl_9$ von LINDNER u. FEIT. — Blutrote Nadeln. Verliert beim Erhitzen 6.93% (unter Annahme der Ggw. einer Spur Feuchtigkeit ber. für 2 Mol. HCl 7.73). — Gef. 58.08% Ta, 33.88 Cl, 1.9 N (ber. 57.8, 33.85, 1.5). O. RUFF u. F. THOMAS (*Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 22 [II]).

b[2]) $TaCl_5,2C_5H_5N$. — Eintropfen von C_5H_5N in w. konz. Lsg. von $TaCl_5$ in CS_2. Waschen mit CS_2. Trocknen in der Leere. — Weißes Pulver. — An der Luft starke Abgabe von HCl. — Gef. 35.7% Ta, 32.5 (32.3) Cl, 5.54 N (ber. 35.11, 34.29, 5.42). K. LINDNER u. H. FEIT (*Z. anorg. Chem.* **132**, (1924) 11 [II]).

c) *Mit Piperidin.* c[1]) *Allein(?).* — Piperidin gibt in einer Lsg. von $TaCl_5$ in CS_2 einen gelben Nd., der sich schnell zers. LINDNER u. FEIT (II, 13).

c[2]) *Mit Piperidin und Alkohol.* $TaCl_5,2C_5H_{11}N,2C_2H_5.OH$. — Man tropft k. gesättigte alkoh. Lsg. von $TaCl_5$ (1 Mol.) langsam zu der des Piperidins (6 Mol.) in großem Ae.-Übsch., saugt die allmählich ausfallenden Kristalle nach 12 Std. ab, wäscht mit Ae. und trocknet. — Lange beständige Nadeln. — Gef. 18.9 (19.7, 19.4)% Ta, 19.3 (19.4) Cl, 8.8 N (ber. 18.87, 18.44, 8.74). Die etwas zu hoch gef. Zahlen sind wahrscheinlich auf A.-Verluste infolge Verwitterung zurückzuführen. LINDNER u. FEIT (II, 13).

D[3]. *Von Tantal(2)-chlorosäuren.* — S. dazu Abschnitt B, a) unter Ta und Cl S. 933].

a) *Mit Alkohol.* $HTa_3Cl_7,2C_2H_5.OH$. — Vielleicht $H[Ta_3Cl_7,C_2H_5.OH],C_2H_5.OH$. — S. dazu D.[4], a[1]). — Man dunstet die alkoh. Lsg. von $HTa_3Cl_7,4H_2O$ im Vakuumexsikkator ein, bis der grüne Syrup zu einem braunen Lack erstarrt. — Gef. 60.35 (60.68)% Ta, 28.46 (28.52) Cl (ber. 61.54, 28.05). K. LINDNER u. H. FEIT (*Z. anorg. Chem.* **137**, (1924) 71 [III]).

b) *Mit Pyridin.* b[1]) $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_7]$. — Aus $(C_5H_5N)H_3Ta_3Cl_9$ bei 290° in 16 bis 22 Stdn. (Gef. Verlust an HCl 6.93%, ber. für 2 Mol. 7.82). — Grün. — Gef. 61.80% Ta, 28.67 Cl (ber. 62.46, 28.47). LINDNER u. FEIT (III, 73).

b[2]) $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_7(C_5H_5N)]$. — Vielleicht Pyridiniumsalz einer Säure $H[Ta_3Cl_7(C_5H_5N)]$. — S. dazu D.[4], a[2], α). — Man löst $H[Ta_3Cl_7],4H_2O$ unter gelindem Erwärmen in Pyridin, filtriert, fällt die tief grüne Fl. mit großem Übsch. an Ae., saugt ab und wäscht mit Ae. — Hellgrün. — Gef. 55.81% Ta, 26.47 Cl, 3.48 N (ber. 57.26, 26.10, 2.95). Mit etwas Pyridin verunreinigt. LINDNER u. FEIT (III, 72).

b[3]) $(C_5H_5N)_2H_2[Ta_3Cl_8],3H_2O$. — S. dazu D.[4], a[2], β). — Pyridiniumsalz einer Säure, die sich von $H[Ta_3Cl_7.H_2O]$ durch Ersatz von H_2O durch Cl ableitet. — Man dampft die Lsg. von HTa_3Cl_7 in viel HCl mit Pyridin unter Erhaltung eines Übsch. von HCl in der Leere ein, saugt ab und trocknet mit Aceton und Ae. — Tief grüne Kristalle. Bei 140° in 7 Stdn. wasserfrei. Ll. nur in A. — Gef. 2.2% N, 52.22 (52.93, 52.48) Ta, 27.59 (27.49) Cl, 5.15 H_2O (ber. 2.69, 52.35, 27.28, 5.20). LINDNER u. FEIT (III, 71).

b[4]) $(C_5H_5N)H_3Ta_3Cl_9$. — Anscheinend saures Salz von $H_3Ta_3Cl_9$. — S. dazu D.[2], b[1]). — Man versetzt die durch Sättigen mit HCl-Gas braungrün gewordene dunkelgrüne alkoh. Lsg. von $HTaCl_7,4H_2O$ mit einer konz. Lsg. von $C_5H_5N.HCl$ in alkoh. HCl und verdunstet die Lsg. im Vakuumexsikkator. — Blutrote

Nadeln. Verliert bei 204° etwas an Gew., merklich erst bei etwa 290°, bei welcher Temp. allmählich 2 Mol. HCl abgegeben werden [s. $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_7]$]. Swl. in den meisten Mitteln gelbrot. In sd. alkal. Fll. geht die gelbrote Farbe allmählich über Braun in Grün über. — Gef. 1.90% N, 56.88 (57.21, 58.30, 58.88) Ta, 34.05 (33.71) Cl, (ber. 1.53, 57.64, 33.78). LINDNER u. FEIT (III, 72).

D[4]. *Von Tantaloxychloriden.* — So lies auf S. 310, Z. 1 von Abschnitt D.[2] und fahre fort:

a) *Des dreiwertigen Tantals.* a[1]) *Mit Alkohol.* $Ta_3OCl_7,2C_2H_5.OH$. — Ist die richtige Formel der Verb. D.[3], a). — Gef. 60.35 (60.68)% Ta, 28.46 (28.52) Cl (ber. 60.5, 27.6). RUFF u. THOMAS (II, 22).

a[2]) *Mit Pyridin.* α) $Ta_3OCl_7,2C_5H_5N$. — Ist die richtige Formel der Verb. D.[3], b[2]). — Gef. 55.8% Ta, 26.47 Cl, 3.48 N (ber. 56.3, 25.7, 2.9). RUFF u. THOMAS (II, 22).

β) $(Ta_3Cl_8)_2O,4C_5H_5NH,6H_2O$. — [Oder vielmehr $4C_5H_5N.HCl,(Ta_3Cl_8)_2O,6H_2O$? PETERS.] — Ist die richtige Formel der Verb. D.[3], b[3]). — Gef. 52.55% Ta, 27.43 Cl, 2.2 N, 5.15 H_2O (ber. 51.9, 27.10, 2.67, 5.15). RUFF u. THOMAS (II, 22).

b) *Des fünfwertigen Tantals.* b[1]) *Mit Pyridin und Pyridinchlorhydrat.* α) $3C_5H_5N.HCl,2TaOCl_3,2C_2H_5.OH$. — Nun folgt Abschnitt D.[2], a, α) von S. 310 mit folgender Ergänzung: — Man gibt zu möglichst konz. alkoh. $TaCl_5$-Lsg. unter Eiskühlung eine alkoh. Lsg. von $C_5H_5N.HCl$, leitet trocknes HCl unter Kühlung ein, saugt den Nd. nach 12 Stdn. ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. — Weiß, feinkristsch. Leicht zersetzlich (s. die Analysen). — Gef. 3.9 (3.9)% N, 34.9 (35.2) Ta, 30.2 (28.9, 28.8, 28.7) Cl (ber. 4.02, 24.69, 30.50). LINDNER u. FEIT (II, 12).

β) und γ) wie auf S. 310. — Darauf laß folgen:

δ) $4TaO_2Cl,7C_5H_5N$. — Vielleicht ist die ursprüngliche Verb. $TaO_2Cl,2C_5H_5N$. — Man kocht die unter Selbsterhitzung entstandene Lsg. von $TaCl_5$ in Aceton am Rückflußkühler, bis die HCl-Dämpfe verschwunden sind, tropft zu der erkalteten Lsg. Pyridin, saugt den Nd. ab, wäscht mit Aceton und Ae. und trocknet im Vakuumexsikkator. — Hellgelb, feinkörnig. Gibt etwas C_5H_5N ab, sonst recht beständig. Sd. W. zers. nur unvollständig. Unl. in org. Mitteln. — Gef. 46.7 (46.9)% Ta, 9.1 (9.5) Cl, 6.0 N (ber. 46.86. 9.16, 6.33). LINDNER u. FEIT (II, 12).

Den Schluß von „Tantal und Kohlenstoff" auf S. 311 lies folgendermaßen:

b[2]) *Mit Chinolinchlorhydrat.* — Es folgen der 1. und 2. Absatz auf S. 311.

b[3]) *Mit Pyridin- bzw. Chinolinchlorhydrat und Essigsäure(?).* — Es folgt S. 311, 3. Absatz.

D[5]. *Von Tantalchloridbromiden. Mit Pyridin.* a) *Von Tantal(3)-chloridbromid.* $Ta_3Cl_6Br_3,C_5H_5N$. — Ist die richtige Formel der Verb. b, γ). — Verliert bei 290° 13.25%(?). — Gef. 50.53% Ta, 19.0 Cl, 22.73 Br, 1.74 N (ber. 50.6. 19.8, 22.3, 1.3). RUFF u. THOMAS (II, 23).

b) *Von Tantal(2)-chlorobromosäuren.* α) $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_6Br]$. — Aus $(C_5H_5N)H_3[Ta_3Cl_6Br_3]$ bei 290° in 56 Stdn. (Gef. Verlust an HBr 13.25%, ber. für 2 Mol. 15.02.) — Grün. — Gef. 23.32% Cl, 8.47 Br (ber. 23.22, 8.72). LINDNER u. FEIT (III, 75).

β) $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_6Br.C_5H_5N]$. — S. dazu c). — Wie die reine Cl-Verb. — Gef. 54.33 (54.72)% Ta, 18.54 Cl, 7.52 Br, 2.60 N (ber. 54.71, 21.38, 8.03, 2.82). LINDNER u. FEIT (III, 74).

γ) $(C_5H_5N)H_3[Ta_3Cl_6Br_3]$. — S. dazu a). — Entsprechend der reinen Cl-Verb. — Tief dunkelrote abgestumpfte Würfel. Verliert bei 204° HBr; erheblich und sehr langsam (49 Stdn.) bei 290°. [S. $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_6Br]$]. — Gef. 1.74% N, 50.53 (50.54) Ta, 18.04 (19.98) Cl, 23.14 (22.32) Br (ber.?, 50.51, 19.74, 22.24). Lindner u. Feit (III, 75).

c) *Von Tantal(3)-oxychloridbromid.* $Ta_3OCl_6Br,2C_5H_5N$. — Ist die richtige Formel der Verb. b, β). — Gef. 54.53% Ta, 18.45 Cl, 7.52 Br, 2.60 N (ber. 54.4, 21.3, 7.91, 2.77). Ruff u. Thomas (II, 23).

Tantal und Kalium.

I. Tantal, Kalium und Sauerstoff. A. *Kaliumtantalate.* A². *Einzelne Verbindungen.* d) $4K_2O,3Ta_2O_5,16H_2O$. — Zu S 311, Z. 1 im letzten Absatz. — Ist $7K_2O,5Ta_2O_5,24H_2O$ [s. unten]. Jander u. Schulz (I, 236).

Auf S. 312 ist vor Abschnitt B. einzufügen:

e) $7K_2O,5Ta_2O_5,xH_2O$. *Bzw.* $K_7[Ta(TaO_4)_4],x/_2H_2O$. *Kaliumpentatantalat.* α) *Mit 24 (bzw. 12) Mol. H_2O.* — CO_2 ist während der Darst. möglichst auszuschließen. Man schm. 12 g reines KOH (24 Mol.) im Ag-Tiegel über kleiner Flamme völlig klar, versetzt langsam in kleinen Anteilen mit 4 g Ta_2O_5 (1 Mol.), wobei die Schmelze klar bleibt, aber durch Ag immer dunkler wird und zum Schluß häufig Kristallflitterchen auftreten läßt, löst die erkaltete Schmelze in 50 bis 75 ccm W., läßt (12 bis 24 Stdn.) den Ag-Schlamm sich absetzen, engt die klare Lsg. in der Leere über P_2O_5 oder durch Kochen ein, zentrifugiert die Mutterlauge ab, wäscht wiederholt mit verd. A., der immer konzentrierter wird, und zentrifugiert jedesmal wieder ab. Das Verhältnis KOH : Ta_2O_5 kann in weiten Grenzen geändert werden. — Sechsseitige prismatische klar durchsichtige Säulen (bis 1 cm) mit gerader Grundfläche, deren Kanten durch mehr oder weniger gut ausgebildete Flächen abgestumpft sind. K. W. löst leicht und reichlich zu einer alkal. reagierenden Fl. G. Jander u. H. Schulz (*Z. anorg. Chem.* **144**, (1925) 233 [I]). — Der Diffusionskoeffizient einer 0.05 n. Lsg. ($^1/_{140}$ des Mol.-Gew. in 1 l) ist bei 10° bei Überschichtung mit W. 0.432 (so hoch wegen Dissoziation, Hydrolyse und Folgeerscheinungen), bei Diffusion in 0.1 n. KOH 0.238 oder 0.244, in 0.1 n. KNO_3 0.238, in 1 n. KOH 0.223; der von 0.2 n. Lsg. in 0.1 n. KOH 0.338. G. Jander u. H. Schulz (*Koll. Z.* **36** *Erg.* [Zsigmondy-Festschr.], (1925) 117 [II]). Durch Vergleich des Diffusionskoeffizienten 0.24 von Lsgg. in KOH und KNO_3 mit dem von $Na_5[J(MoO_4)_6]$ (Mol.-Gew. 1200) 0.29 ergibt sich ein Mol.-Gew. 1750 (ber. nach der Formel 1450, also der Größenordnung nach in ziemlicher Übereinstimmung). Jander u. Schulz (I, 238; II, 118). Aeq.-Leitfähigkeit von $n./_{32}$ Lsg. 90.7, von $n./_{1024}$ 151.7. Jander u. Schulz (I, 246). [H˙]-Konz. der 0.1 äq. n. Lsg. $\sim 10^{-12}$ (also etwa wie 0.01 n. KOH), der 0.01 äq. n. $\sim 10^{-11}$. Wird die Lsg. erhitzt und wieder abgekühlt, so geht die Hydrolyse nicht sofort von selbst zurück. Infolgedessen sind die bei allmählichem Zusatz von KOH auftretenden Leitfähigkeiten verschieden. Ein Tropfen HCl gibt einen Nd. (saures Tantalat oder Tantalsäure, die reichlich KOH absorbiert), der bei weiterem Zusatz mit der Fl. immer wieder in Rk. tritt. Infolgedessen stimmen die Leitfähigkeitsmessungen solcher Lsgg. schlecht überein. Bei Zusatz von HCl nimmt die Leitfähigkeit ab, geht durch ein flaches Minimum und steigt dann schneller und schneller, zuletzt gradlinig. Jander u. Schulz (I, 245). — Gef. 20.0 (19.4, 19.6, 20.1)% K_2O, 66.1 (66.7, 66.9, 67.2) Ta_2O_5 (ber. 20.0, 66.9). Jander u. Schulz (I, 236).

β) *Mit anderm H_2O-Gehalt.* — Wird der Auszug der Schmelze nach α) zu stark eingestampft, so scheiden sich manchmal beim Erkalten mkr.

Rhomboeder oder etwas größere mkr. flache sechsseitige Scheiben gesondert oder zusammen ab. Die Kristalle machen den Eindruck, als ob sie zerfließen wollten, und sind von der Mutterlauge nicht zu trennen. — Gehen unter der Mutterlauge in längerer Zeit, beim Waschen mit wenig W. oder mit A. sofort in α) über. JANDER u. SCHULZ (I, 234).

III. Tantal, Kalium und Halogene. A. *Kaliumtantalfluoride.* b) $2KFl,TaFl_5$. — Zu S. 313, Z. 7 im vorletzten Absatz (Darst. 1). — Über Reindarst. aus Tantalit s. S. 912.

Zu S. 313, Z. 2 v. u. im vorletzten Absatz. — 2ᵃ. Fällen der Lsg. von Tantalsäure in HFl mit übsch. KFl oder $KHFl_2$. In Ggw. von Nb wird dieses mit niedergerissen, mehr aus der Lsg. von Columbit in HFl. E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 158).

Zu S. 313, Z. 9 im letzten Absatz. — Brechungsexponent nach GOLDSCHMIDT um 0.022 kleiner als bei der Nb-Verb: $n(\alpha) = 1.414$ gegen 1.437, $n(\gamma) = 1.418$ gegen 1.440. G. v. HEVESY (*Danske Vidensk. Medd.* **6**, (1925) Nr. **7**, 56).

Zu S. 313, Z. 5 v. u. — Die Angaben von ROSE sind zu bestätigen. — Schm. beim Erhitzen leicht zur klaren Fl., die beim stärkeren Erhitzen unter lebhafter Entw. dichten weißen Rauches und Verlust von viel Ta in einen blauen glühbeständigen, über dem Mekerbrenner nicht schm. Rückstand übergeht, aus dem die letzten Anteile Fl äußerst langsam entweichen. O. HAHN u. K. E. PÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 156).

Zu S. 314, Z. 4 v. o. — Verliert beim Erhitzen mit überschüssigem KFl auf Rotglut viel Tantal. A. G. LEVY (*Analyst* **40**, (1915) 204).

Zu S. 314, Z. 4 im 2. Absatz. — HCl erhöht die Löslichkeit in der Wärme, sehr wenig in der Kälte. MEIMBERG u. WINZER.

Zu S. 314, Z. 8 v. u. im 2. Absatz. — Auch beim Erhitzen in dünner Schicht bis 380° in W.-dampfreicher Atm. bildet sich verhältnismäßig schnell $Ta_2O_5,2K_2TaFl_7$ [Verb. B, d)] (gef. Fl-Ersetzung 35%, ber. 35.8). Dann verläuft die Hydrolyse erheblich langsamer. HAHN u. PÜTTER (158).

B. *Kaliumtantaloxyfluoride.* d) $4KFl,Ta_2O_5,2TaFl_5$. *Oder* $Ta_2O_5,2K_2TaFl_7$. — Zu S. 315, Z. 3 im 4. Absatz. — Durch Kochen und mehrmaliges Verdampfen von wss. K_2TaFl_7 und Ausziehen des Nd. mit sd. W. Auch beim Erhitzen von K_2TaFl_7 in W.-Dampf-Atm. HAHN u. PÜTTER (159, 158).

Zu S. 315, Z. 5 im 4. Absatz. — Glühen (über dem Mekerbrenner) veranlaßt nur schwaches Sintern, entw. keinen Rauch (Unterschied von K_2TaFl_7) und färbt allmählich blaugrau. HAHN u. PÜTTER (159).

Tantal und Lithium.

Auf S. 317 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

A. *Lithiumpentatantalat.* $7Li_2O,5Ta_2O_5,40H_2O$. *Bzw.* $Li_7[Ta(TaO_4)_4],20H_2O$. — Man versetzt 100 ccm 0.05 äq. n. Lsg. der K-Verb. [S. 939] bei Zimmertemp. mit 200 ccm verd. LiOH (20 ccm gesättigtes LiOH auf das 10-fache Vol. mit W. verd.), filtriert nach einigem Stehen und wäscht. — Sechsseitige Plättchen mit zugeschärften Kanten. Anscheinend etwas schwerer l. als das Na-Salz [S. 941]. — Gef. 6.6 (6.7)% Li_2O, 70.5 (70.3) Ta_2O_5 (ber. 6.7, 70.4). JANDER u. SCHULZ (I, 235).

Tantal und Natrium.

A. *Natriumtantalate.* A[1]. *Allgemeines.* — Zu S. 318, Ende von Abschnitt A[1]. — Über B. aus Ta_2O_5 und Na_2CO_3 s. a. S. 905.

A[2]. *Einzelne Verbindungen.* c) $4Na_2O,3Ta_2O_5,25H_2O$ [?]. — Zu S. 319, Z. 1 im letzten Absatz. — Die richtige Formel ist $7Na_2O,5Ta_2O_5,40H_2O$ [s. unter e, β)]. JANDER u. SCHULZ (I, 236).

Auf S. 320 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

e) $7Na_2O,5Ta_2O_5,xH_2O$. *Bzw.* $Na_7[Ta(TaO_4)_4],x/_2H_2O$. *Natriumpentatantalat.* α) *Mit 22 (bzw. 11) Mol. H_2O.* — Man kocht die k. bereitete Lsg. von 6 g der K-Verb. [S. 939] in 300 ccm W., versetzt mit 200 ccm sd. NaOH, filtriert und wäscht. — Weißer Nd. aus mkr. Nadeln. JANDER u. SCHULZ (I, 235). Aeq.-Leitfähigkeit der n./32-Lsg. 77.2, der n./1024 129.3. JANDER u. SCHULZ (I, 246). — Gef. 14.4 (14.4, 14.3, 14.2)% Na_2O, 72.7 (72.8, 72.8, 72.8) Ta_2O_5 (ber. 14.3, 72.7). JANDER u. SCHULZ (I, 236).

β) *Mit 40 (bzw. 20) Mol. H_2O.* — Man versetzt die Lsg. einer Schmelze von 8 g Ta_2O_5 und 24 g KOH in 500 ccm W. bei Zimmertemp. mit 50 ccm 12 n. NaOH und wäscht wie beim K-Salz [S. 939]. Ausbeute bis zu 75%. — Mkr. sechsseitige Plättchen mit etwas zugeschärften Rändern. L. in viel W., leichter in w. (weniger als die K-Verb.). Fällt aus der Lsg. durch NaOH wieder kristsch. JANDER u. SCHULZ (I, 234). — Gef. 12.9 (12.9)% Na_2O, 65.6 (65.9) Ta_2O_5 (ber. 12.9, 65.7). JANDER u. SCHULZ (I, 236).

B. *Natriumpertantalate.* — Auf S. 321 füge nach dem 3. Absatz ein:

c) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — In Lsg. wohl durch Oxd. der Lsg. von $TaCl_3$ in NaOH mit H_2O_2. — Braun, klar. Beim Aufkochen unter O-Entw. farblos und trübe. O. RUFF u. F. THOMAS (*Ber.* **55**, (1922) 1467; *Z. anorg. Chem.* **148**, (1925) 4).

Tantal und Baryum.

B. *Baryumpertantalat* (?). — Zu S. 322 in diesem Abschnitt. — Das Gemenge von BaO_2 und Ta_2O_5 (3 : 1 Mol.) liefert bis 600° eine farblose kaum zusammengebackene M. Das B.-Intervall der Verb. (Tantalat) ist ziemlich groß, die B.-Wärme wohl nicht viel größer als die Zers.-Wärme der entsprechenden Menge BaO_2. — Entw. von O beginnt bei etwa 350° und ist bei 500° bis 600° ziemlich stark. J. A. HEDVALL u. N. v. ZWEIGBERGK (*Z. anorg. Chem.* **108**, (1919) 130).

Auf S. 322 ist nach Abschnitt B. einzufügen:

C. *Baryumtantalfluorid.* $Ba_3Ta_2Fl_{16}$. — Man engt eine Lsg. von reinstem Ta_2O_5 in HFl auf dem Wasserbade ein, bis sie nur noch wenig freie HFl enthält, fällt vollkommen mit $BaCl_2$, wäscht den weißen nahezu vollkommen mikrokristallinischen Nd. mit k. W. Cl-frei, krist. aus verd. HFl um und trocknet im Exsikkator. — Quadratisch begrenzte Täfelchen mit häufig abgestumpften Ecken. Schm. leicht zu einer klaren Fl., entw. lebhaft weißen dichten Rauch von $TaFl_5$ [s. a. dessen Darst., S. 928] und hinterläßt bald einen über dem Bunsenbrenner unschmelzbaren, auch bei längerm Glühen rein weiß bleibenden Rückstand. Wl. in W. und in verd. HFl. Letztere ändert die Zus. beim Umkrist. unwesentlich. — Gef. 38.4% Ba, 33.5 Ta (ber. 38.26, 33.62). O. HAHN u. K. E. PÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **127**, (1923) 160). [Mikrophotographien und weitere Analysen bei K. E. PÜTTER (*Dissert., Berlin* 1922).]

Tantal und Calcium.

A. *Calciumtantalate.* a) *Von nicht angegebener Zusammensetzung.* — Zu S. 322, Z. 6 v. u. — *Azorit,* in einem trachytischen Gestein der Insel San Miguel (Azoren), bildet grünlich- oder gelblichweiße kleine tetragonale Pyramiden. TESCHEMACHER. Sehr

dunkel orangefarbene Prismenstümpfe mit zwei Pyramiden am Ende, dünne Schnitte u. Mk. bräunlichrot; kräftig pleochroitisch. E. PACHECCO DO CAENTO CASTRO (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 307).

c) $2CaO,Ta_2O_5$. Bzw. $Ca_2Ta_2O_7$. *Calciumpyrotantalat.* α) *Natürlich.* — *Mikrolith.* — Zu S. 323, Z. 2. v. o. — S. a. bei Ta, Nb, Ca und Ta, Nb, Mn.

Zu S. 323, Z. 13 v. o. — Aus Amelia Co., Va., Brechungsindex 1.930 ± 0.005. E. L. LARSEN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **679**, (1921); *Z. Kryst.* **61**, (1925) 346).

Zu S. 323, Z. 16 v. o. — Gef. an gelblichen kleinen Oktaedern aus Chesterfield, Mass., D. 4.75 bis 5.56, 14.84% CaO, 75.40 Ta_2O_5; außerdem 7.42 $UO_2 + Y_2O_3$, Spur WO_3, 2.04 H_2O; Summe 99.70. SHEPARD bei R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 186). — Aus Utö, Schweden, D. 5.25, mit 11.7 CaO, 77.3 $(Nb,Ta)_2O_5$; außerdem 1.8 MgO, 7.7 MnO, 0.8 SnO_2; Summe 99.3. A. E. NORDENSKIÖLD (*Geol. Fören.* **3**, (1872) 282).

Zu S. 323, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — S. a. E. G. SIMPSON (*Miner. Mag.* **18**, (1917) 108); W. C. BRÖGGER (*Vidensk. Skrifter* [I] **1921**, 54).

Auf S. 323 füge vor dem 3. Absatz v. u. ein:

d) $3CaO,Ta_2O_5$. — Soll *Pyrrhit* sein. [R. BRAUNS (*Die Mineralien d. Niederrhein. Vulkangebiete, Stuttgart* **1912**, 98).]

Tantal und Aluminium.

A. *Tantalaluminium.* a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Auf S. 325 füge am Schlusse dieses Abschnitts ein: — Nach Stichproben, sodaß die Angaben nicht völlig einwandfrei sind: — Die Legierfähigkeit des Ta in Mengen bis 3.5% mit Al ist recht gut. Schwinden und Lunkern des Al werden durch Ta kaum verändert. Der strahlig-grobkristsch. Bruch des Al wird durch Ta ziemlich feinkörnig. Walzbarkeit, Härte, Zugfestigkeit und Dehnung des Al werden durch Ta unwesentlich verändert. H. SCHIRMEISTER (*Beiträge z. Kenntnis der binären Al-Leg., Dissert., Aachen* (Düsseldorf) **1914**; *St. u. Eisen* **35**, (1915) 999).

Tantal und Wolfram.

B. *Tantalwolframsäure.* — Zu S. 326, Z. 10 v. o. — Besteht wahrscheinlich. W. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **14**, (1877) 63). — Füge an:

C. *Tantal-Wolfram-Chrom.* — S. unter Ta und Mo.

Tantal und Molybdän.

Diesen Abschnitt auf S. 326 ergänze durch:

B. *Tantal-Molybdän-Wolfram-Chrom.* — Hochschm. Legierungen bestehen aus 1 bis 40 Ta, 5 bis 30 Mo, 10 bis 60 W, 1 bis 40 Cr, 0.5 bis 4 C. — Mo kann vollständig durch Ta ersetzt werden. A. KROPF (*Engl. P.* 270640, 15. 1. 1927, Prior. 10. 5. 1926).

Tantal und Mangan.

Diesen Abschnitt auf S. 326 ergänze durch:

C. *Mangantantalfluorid (?).* — S. unter Ta und Nb.

Auf S. 327 ist nach dem 1. Abschnitt einzufügen:

Tantal und Zinn.

Stannyltantalat. $(SnO)TaO_3$. — Grundformel des *Ainalits* (Tantalkassiterit). W. T. SCHALLER (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **509**, 9; *Z. Kryst.* **55**, (1916) 398).

Tantal und Eisen.

A. *Tantaleisen.* — Zu S. 327, Ende des 4. Absatzes. — Die GOLDSCHMIDT THERMITE Co. verkauft ein Tantaleisen mit 50 bis 60% Ta. T. D. YENSEN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **32**, (1918) 174).

B. *Ferrotantalate.* a) FeO,Ta_2O_5. — Zu S. 327, Z. 1 vom Abschnitt B, a). — Ist die Grundformel des *Tapiolits* [S. 331]. SCHALLER.

Auf S. 327 füge nach Abschnitt B, b) ein:

C. *Eisentantalfluorid (?).* — S. unter Ta und Nb. — Dadurch ändern sich die Vorzeichen der beiden folgenden Abschnitte in D. u. E.

D. *Tantal, Eisen und Kohlenstoff.* a) *Tantalstahl.* — So lies auf S. 327 im Abschnitt C. und füge an ihn an: — Zementiert man Fe durch fein gepulvertes Tantaleisen mit 29.26% Ta, 1.00 C, 1.96 SiO_2, so entsteht als erste Zone eine feste Lsg., die mit Zeit und Temp. zunimmt, als zweite eine leicht angreifbare, die von 1000° ab Eutektikum einschließt. J. LAISSUS (*Compt. rend.* **182**, (1926) 1152).

b) *Tantalferrocyanid.* — 1. Festes $TaCl_4$ wird durch $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. zu einer braungelben, nach dem Waschen und Trocknen dunkelbraunen M., die durch Luft und sd. W. nicht verändert wird. In $TaCl_4$-Lsg. oder in der Lsg. von Ta_2O_5 in HFl entsteht kein Nd. BERZELIUS (*Pogg.* **4**, (1825) 14). — 2. $K_4Fe(CN)_6$ fällt in Oxalsäure gel. Ta_2O_5 gelb. WOLLASTON.

E. *Tantal, Eisen und Titan.* a) *Ferrotitanattantalat.* — So lies auf S. 327, lasse den dortigen Abschnitt D. folgen und fahre fort:

b) *Ferrotitanatsilikattantalat.* — Ein noch andere Bestandteile enthaltendes ist der *Loranskit.* — Zu diesem sind folgende Mineralien von Impilaks zu rechnen: 1. schwarz, mit schwachem Metallglanz, D. 4.817, 4.30% H_2O; 2. schwarz, Metallglanz, teilweise krist., D. 4.666, 5.09 H_2O; 3. dunkelbraun mit starkem Diamantglanz und hellgelbem Strich, D. 4.55, 4.59 H_2O; 4. mit Asphalt- u. Harzglanz, wechselnder Farbe und Strich, D. 4.23, 6.96 H_2O. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* **32**, (1911) 1525; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 594). — Gef. 1.97% CaO, 15.52 FeO, 5.51 ThO_2, 2.55 Cererden, 1.17 Scandiumerden, 7.64 Yttererden, 3.56 UO_3, 23.36 FeO_2, 16.98 SiO_2, 15.91 Ta_2O_5, 5.83 H_2O. W. CROOKES (*Trans. Roy. Soc.* [A] **209**, (1908) 15).

Tantal und Nickel.

A. *Tantalnickel.* — Zu S. 327, Ende des vorletzten Absatzes. — In Schweden mischt man die Bestandteile in Pulverform, preßt unter starkem Druck und erhitzt auf Weißglut in der Leere. — Die Legierungen sind nicht magn., können (im Gegensatz zu Ta) an der Luft hoch erhitzt werden, ohne sich zu oxd. Die mit 5 bis 10% Ta sind viel beständiger gegen Säuren als Ni. Die Legierung mit 30% Ta ist zähe, kann leicht gewalzt, gehämmert oder zu Draht gezogen werden; kann in Königswasser oder einer andern Säure ohne Veränderung gekocht werden. (*Eng. Min. J.* **99**, (1915) 815; *Chem. Ztg.* **42**, (1918) 287). [Dasselbe bei W. A. DYES (*Met. Erz* **15**, (1918) 461); E. WERNER (*Elektrochem. Z.* **28**, (1922) 95). Die Eigenschaften der 30%ig. Legierung teilt R. E. SEARCH (*Revista Min. Met. Ing.* **71**, 75; *Met. Ind. N. Y.* **18**, 161; *C.-B.* **1920**, IV 179) schon der 5%ig. zu.]

B. *Tantalnickeleisen und -stahl.* — So lies auf S. 327 nach dem vorletzten Absatz und fahre fort: — Zufügen von Ta-Ni zu Eisen und Stahl. SIEMENS & HALSKE, A.-G. (*D. R.-P.* 282575, 4. 3. 1913).

Auf S. 327 ist vor Z. 3 v. u. einzufügen:

Tantal und Kobalt.

A. *Kobaltotantalat.* $Co(TaO_3)_2$. — Aus gleichen Mol. CoO und Ta_2O_5 bei 1100° und 1300°. Übsch. CoO mengt sich den Kristallen bei. — Parallel auslöschende Nadeln mit starkem Pleochroismus in Blaugrün und Violett (parallel und senkrecht zur Längsachse). — [Analysen fehlen.] J. A. HEDVALL (*Z. anorg. Chem.* **93**, (1915) 319).

B. *Tantal-Kobalt-Chrom.* — Legierung aus je etwa 5 % Ta und Co sowie einem Metall der Cr-Gruppe. FR. T. MC CURDY für HAYNES STELLITE Co. (*Am. P.* 1449338, 18. 6. 1921).

C. *Tantal-Kobalt-Eisen-Chrom.* — Bis 1 % Ta kann zu Schnelldrehstahl mit 1 bis 6 % Co, 6 bis 20 Cr und 1 bis 3.5 C gesetzt werden. P. R. KUEHNRICH (*Engl. P.* 106187 (1916); *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 886).

Tantal und Kupfer.

Auf S. 327 lies Z. 2 v. u.:

A. *Tantalkupfer.* — Aus den Bestandteilen. SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 284241, 4. 3. 1913). — Eintragen eines Gemenges von K_2TaFl_7, $CuCl_2$ und CaC_2 in einen glühenden Tiegel [oder von K_2TaFl_7 und CaC_2 in geschm. Cu?] ergibt eine Legierung mit über 20 % Ta (in atomaren Mengen), aus der das meiste Ta beim Abkühlen ausseigert, wonach es beim Behandeln der Legierung mit verd. Säure zurückbleibt. W. R. HODGKINSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **33**, (1914) 446). — Goldähnlich; große D.; mech. und chem. sehr widerstandsfähig. SIEMENS & HALSKE A.-G.

B. *Cupritantalfluorid.* $CuTaFl_7,4H_2O$. — Zu S. 328, Ende des 1. Absatzes. — Gef. 17.54 % CuO, 49.82 Ta_2O_5, 16.01 H_2O (ber. 17.65, 49.28, 15.98). G. DE MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* [2] **26**, (1866) 115; *Oeuvres* II, 335).

C. *Tantal-Kupfer-Eisen.* — So lies auf S. 328 nach dem 1. Absatz und fahre fort: — Beim Zementieren von Cu mit Ta-Fe (29.26 % Ta, 1.00 C) entstehen dünne Schichten, deren Struktur mikrographisch schwierig festzustellen ist. LAISSUS (1153).

Tantal und Silber.

B. *Silbertantalate.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — So lies auf S. 328, Z. 1 des 3. Absatzes und fahre fort: — Bildet sich wahrscheinlich beim Fällen von $TaCl_5$ mit $AgNO_3$, wenn nicht genügend HFl zugegen ist. G. W. SEARS u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **37**, (1915) 841).

b) $4Ag_2O,3Ta_2O_5$. — Nun folgt dieser Abschnitt von S. 328.

Auf S. 328 ist nach „Tantal und Silber" einzufügen:

Tantal und Gold.

A. *Tantalgold.* — Die Eigenschaften sind die von Ta-Cu [S. 944]. SIEMENS & HALSKE A.-G.

B. *Tantalgoldkupfer.* — Wie Ta-Au. SIEMENS & HALSKE A.-G.

Tantal und Quecksilber.

B. *Quecksilbertantalate.* a) *Mercurotantalat.* $5Hg_2O,4Ta_2O_5,5H_2O$. — Gleich hier hinter füge auf S. 328, Z. 2 des 5. Absatzes v. u. ein: — $4Hg_2O,3Ta_2O_5,5H_2O$ nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **136**, (1869) 193).

Auf S. 328 ist nach „Tantal und Quecksilber" einzufügen:

Tantal und Platinmetalle.

Ta-Pt ist hart und glühbeständig, SIEMENS & HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 360006, 1. 4. 1919); widerstandsfähig als Anode bei der Darst. von Perverbb. CHEM. FABRIK WEISSENSTEIN (*Franz. P.* 552982, 16. 6. 1922); mit G. BRAUN (*Engl. P.* 198246, 7. 7. 1922). Eine aus Pt mit 1 bis 5 % Ta im el. Ofen erschmolzene Legierung ist hart, hämmerbar, beständig gegen Hitze, schm. $NaHSO_4$ und Säuren. Königswasser greift weniger als Pt an. L. DUPARC (*Schweiz. P.* 99988, 27. 6. 1922;

Engl. P. 200074, 8. 6. 1923). — Bis 25% Ta (auch mit Mo) streckt Pd, Rh, Cs, Ir, Ru, ohne daß deren Säurebeständigkeit wesentlich leidet. NORSKE MOLYBDENPRODUKTER A./S. (*D. R.-P.* 394045, 29. 4. 1922).

Tantal und Zirkonium.

A. *Tantal-Zirkonium-Eisen.* — Für Glühfäden geeignet [vgl. Zr-Fe, S. 778]. J. L. BROWN (*Am. P.* 1151160).

B. *Tantal-Zirkonium-Platin.* — Chem. widerstandsfähige Legierungen haben bis zu 20% Ta (oder je 10% Ta und Zr, auch statt dessen B, Si, Ti, V), bis zu 60% Pt-Metalle, Au oder Ag, bis zu 20% Cu, Co, Ni, Fe, Mn, Cr (einzeln oder gemeinsam). W. GUERTLER (*D. R.-P.* 373725, 20. 12. 1919).

Tantal und Niob.

A. *Tantal und Niob allein und mit Sauerstoff.* a) *Tantalniob.* — So lies auf S. 328, Z. 1 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Aus Dämpfen von Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Hexan und Heptan wird bei 800° bis 900° kein C aufgenommen. G. TAMMANN u. K. SCHÖNERT (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 29).

b) *Niobtantalpentoxyd.* — Es folgt der vorletzte Absatz auf S. 328 und: — D. des Gemenges, bezogen auf sd. Chloroform, nach METZGER (*Dissert. Columbia Univ.* **1909**); bei A. G. LEVY (*Analyst* **40**, 204; *C.-B.* **1915**, II, 165):

% Nb_2O_5	100	89.80	79.94	69.90	59.95	49.98	40.02	30.06	20.05	10.20	0
% Ta_2O_5	0	10.20	20.06	30.10	40.05	50.02	59.98	69.94	79.95	89.80	100
D.	3.265	3.316	3.484	3.686	3.908	4.074	4.925	5.227	5.530	5.843	6.201

B. *Tantal, Niob und Calcium. Calciumniobattantalat.* a) *Hjelmit.* — So lies auf S. 328 Z. 4 v. u. und füge S. 329, Z. 3 v. o. ein: — Optisch positiv. Stark pleochroitisch. Vom Fin-Fluß (Schweden): für Li μ_α 2.30 ± 0.02, μ_γ = 2.40 ± 0.03. Fast opak. Nach μ_α gelblich braun, μ_γ fast opak. — Von der Kårarfoct-Grube (Schweden): Für Li ω = 2.30 ± 0.01, ε = 2.40 ± 0.04. Nach ω gelblich braun, ε fast opak. E. S. LARSEN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **679**, (1921); *Z. Kryst.* **61**, (1925) 346).

Auf S. 329 füge nach dem 1. Absatz ein:

b) *Mikrolith.* — Der von Amelia Co. [S. 323] enthält, außer geringen Mengen anderer Bestandteile, 11.80% CaO, 7.74 Nb_2O_5, 68.43 Ta_2O_5. F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **3**, (1881/82) 132). [S. a. unter Ta, Nb und Mn.]

c) *Hatchettolith.* — Der aus Hypla (Ontario) ist im wesentlichen $CaO,(Nb,Ta)_2O_5,H_2O$. — Schwarze dichte M.M. Beinahe isotrop (Lichtbrechung > 1.74). T. L. WALKER u. A. L. PARSONS (*Univ. Toronto Stud. Geol. Ser.* Nr. **16**, (1924) 21 [1]; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1926**, I, 128). [S. im übrigen unter D., a), S. 329.]

D. *Tantal, Niob und Uran.* a) *Mit Calcium.* — Nun folgt S. 329, 3. Absatz mit der Ergänzung: — S. a. unter b^2, α).

b) *Mit Titan.* b^1) *Uranotitanatniobattantalate.* α) *Blomstrandin.* — Zu S. 329, Z. 6 im 4. Absatz. — Auch LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 87 [II]). Wiedergegeben von T. P. WAITES (*Chem. N.* **113**, (1916) 248).

Zu S. 329, Z. 4 v. u. im 4. Absatz. — Das Mineral aus Ambolotora mit D. 4.07 bis 4.17 (analysiert von PISANI) ist Betafit. LACROIX (II, 88).

Zu S. 329, Ende des 4. Absatzes. — Die Analysen der Mineralien der *Blomstrandin-Priorit-Reihe* mit einem erheblichen Gehalt an seltenen Erdmetallen s. unter Er, Y, Nb.

β) *Unbenanntes Mineral.* — S. 329, 3. Absatz v. u. — Darauf folgt:

b^2) *Noch mit Calcium.* α) *Calciumuranotitanatniobattantalat.* — *Hatchettolith.* — Aus dem Pegmatit von Monteagle Township unregelmäßige dichte M.M. in einer schwarzen und einer in dünnen Splittern bernsteinfarben durchscheinenden Art. Beinahe isotrop, Lichtbrechung > 1.74. — Gef. in der zweiten Art, D. 4.509 (4.417), 13.25 (13.62)%

CaO, 11.40 (5.72) UO_2, 4.41 (5.08) UO_3, 11.37 (8.82) TiO_2, 31.33 (31.70) Nb_2O_5, 10.29 (15.28) Ta_2O_5, 4.29 (5.05) H_2O; außerdem 0.36 (0.20) MgO, 0.51 (0.43) MnO, 1.44 (1.46) SnO_2, 0.54 (0.24) PbO, 3.46 (3.63) Fe_2O_3, 4.12 (5.90) ZrO_2, 0.52 (0.42) ThO_2, 0.12 (0.50) Ceriterden, 0.62 (0.62) Ytteriterden, 1.57 (1.56) SiO_2. WALKER u. PARSONS (I).

β) *Calciumtitanaturanatniobattantalat.* — *Ellsworthit.* — 1. Im Pegmatit der Monteagle Township, Hastings Co.; in Calcit helle, gelbbraune, im Quarz dunkel schokoladenbraune Varietät, letztere gelegentlich mit einem bernsteinfarbigen Rand. Strich bräunlichgelb bis hellschokoladenbraun. Dicht; ohne Spaltbarkeit; mit schwach muscheligem Bruch. D. 3.608 (3.758). Härte etwa 4. Isotrop. Das Pulver der gelblichen Art ist durchscheinend, der bräunlichen nur in dünnen Splittern. Diamantglänzend. Lichtbrechung > 1.74. Stark radioaktiv. WALKER u. PARSONS (I, 13; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 278). — 2. Aus Haliburon Co., Ont., schwarze bis braunschwarze reguläre Kristalle. $D._{18.9}$ 3.705. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **12**, 48; *C.-B.* **1927**, I, 2186). — Gef. nach (1) von E. W. TODD in der hellen (dunkeln Art) 11.73 (13.62)% CaO, 10.47 (9.79) TiO_2, 18.50 (10.68) UO_3, 34.22 (34.27) Nb_2O_5, 4.32 (4.27) Ta_2O_5; außerdem 0.42 (—) Al_2O_3, — (8.42) UO_2, 0.43 (0.22) MnO, 0.10 (0.25) SnO_2, 0.24 (0.41) PbO, 4.10 (3.80) Fe_2O_3, 0.21 (—) seltene Erden, 0.22 (0.49) Fl, 2.54 (2.68) SiO_2. WALKER u. PARSONS; nach (2) 8.94% CaO, 15.06 TiO_2, 20.46 UO_3, 23.44 Nb_2O_5, 9.97 Ta_2O_5, 11.54 Glühverlust (4.59 H_2O bis 130°, 6.61 über 130°); außerdem 0.08 MgO, 0.02 BeO, 0.12 Al_2O_3, 1.56 UO_2, 0.04 MnO, 0.06 SnO_2, 1.73 PbO, 0.22 FeO, 2.74 Fe_2O_3, 0.10 ThO_2, 1.49 Ceriterden, 0.12 Ytteriterden, Spur Fl und P_2O_5, 2.49 SiO_2, 0.21 Unl. ELLSWORTH.

E. *Tantal, Niob und Mangan.* a) *Manganoniobattantalat.* — So lies auf S. 329 im vorletzten Absatz. — Auf S. 330 füge nach dem ersten Absatz ein: — Etwas oder mehr Sn und Fe enthält der *Ixionolith* [s. unter J, e)].

b) *Calciummanganoniobattantalat.* — *Mikrolith.* — Der von Utö enthält 11.7% CaO, 7.7 MnO + FeO, 77.3 $(Nb,Ta)_2O_5$; mit 1.8 MgO und 0.8 SnO_2 Summe 99.3. NORDENSKIÖLD bei F. P. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **3**, (1881/82) 133).

F. *Tantal, Niob und Antimon. Antimonylniobattantalat.* $(SbO)(Nb,Ta)O_3$. — *Stibiotantalit.* — Zu S. 330, Z. 2 v. u. im 2. Absatz. — Nicht metamikt, zum Unterschiede von Niobattantalaten der seltenen Erdmetalle. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **5**, 53).

G. *Tantal, Niob und Zinn.* $3MnO,SnO_2,3(Nb,Ta)_2O_5$. — Zu S. 330, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Statt *Albit* lies: Im Albit ein dem *Ixionolith* [S. 332 und 949] nahe stehendes, vom typischen Manganotantalit jedenfalls verschiedenes Mineral.

H. *Tantal, Niob und Blei.* — *Samiresit.* — Zu S. 330, Z. 4 im letzten Absatz. — Goldgelb. D. 5.24. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 89). Goldgelbe glasartige Kristalle. Brechungsindex 1.92 bis 1.96. LARSEN.

Zu S. 330, letzte Zeile. — Analyse wiedergegeben von WAITES.

J. *Tantal, Niob, Eisen.* — Gleich hier hinter ist auf S. 331, Z. 1 v. o. einzufügen: — a°) *Tantalniobeisen.* — Red. von 100 T. Columbit mit 15 T. C im el. Lichtbogen und Niederschm. mit übschüssigem Fe liefert eine stahlgraue spröde Legierung mit 18.77% Ta, 59.76 Nb, 15.73 Fe, 5.12 Gangart, 0.63 W (Summe 100.01). L. P. HAMILTON u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 155). Techn. „Ferrotantal" hat 34.43% Ta, 19.07 Nb, 3.56 C. W. KAISER (*Metall.* **8**, (1911) 265).

a) *Ferroniobattantalate.* — Gleich hier hinter lies auf S. 331, Z. 1 v. o.: — a^1) *Allgemeines.* — In den Columbiten, dem Tapiolit und Tantalit von Custer Co., Süd-Dakota, steigt [vgl. S. 884. 885] mit dem Anwachsen der D. von 5.2 auf 7.94 der Gehalt an Ta_2O_5 regelmäßig (von 9.88 auf 83.57%). Das Verhältnis Fe : Mn wächst im Tantalit mit der D. von 5 : 2 bei D. 6.954 auf 11 : 1 bei D. 7.94, auf 35 : 1 im Tapiolit (D. 7.19). Im Columbit von Harney City, Pennington Co., (D. 6.44) ist es 3 : 1, in denen der Old Mike-Glimmergrube (D. 5.2 bis 5.5) 1 : 3, in dem von Tin Mountain (D. 6.72 bis 6.84) 4 : 2 unter gleichzeitigem Steigen des Ta-Gehalts auf einen dem Nb-Gehalt äq. Wert. Andere zeigen Nb : Ta = 1 : 1 bis 6 : 1 bei Fe : Mn = 8 : 1 bis 1.1. Diese Beziehungen bestehen nicht bei Mineralien verschiedener Fundorte. Z. B. hat Columbit von Morrison, Colo., von D. 5.383 (praktisch frei von Ta) Fe : Mn = 8 : 7 gegen 1 : 3 bei einem aus der Old Mike-Grube mit D. 5.421 (sehr wenig Ta). W. P. HEADDEN (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] **3**, (1922) 298).

a[2]) *Einzelne Körper.* — Nun folgen die Angaben von S. 331 mit folgenden Ergänzungen:

α) *Columbit (Niobit).* $FeO,(Nb,Ta)_2O_5$. — Zu S. 331, Z. 2 v. o. — Ein Mineral aus Tin Mountain, Custer Co., Süd-Dakota mit der höchsten D. 6.845 hat die Formel $7FeNb_2O_6,8FeTa_2O_6$. HEADDEN (298). [S. a. unter a[1]).]

Zu S. 331, Z. 5 v. o. — Formen auch bei A. LACROIX (*Minér. de la France* **1910**, IV, 618; *Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 184 [II]).

Zu S. 331, Z. 6 v. o. — Aus Custer Co. D.[4] 5.201 bis 6.845, HEADDEN (298); aus Craveggia 5.66 bis 5.69, H. COSSA (*Atti dei Linc.* [4] **3**, (1887) I, 111; *Gazz. chim. ital.* **17**, (1887) 31; *Z. Kryst.* **14**, (1888) 506); aus Cañon City, Colo., 5.48. E. S. LARSEN (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **679**, (1921); *Z. Kryst.* **61**, (1925) 346).

Zu S. 331, Z. 8 v. o. — Nicht metamikt; optisch anisotrop mit ausgezeichneten Röntgeninterferenzen. GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN.

Zu S. 331, Z. 9 v. o. — Aus Cañon City fast opak, schwach pleochroitisch, stark doppelbrechend, μ_β (Li) um 2.45; aus Haddon, Conn., sehr stark doppelbrechend, μ_β (Li) = 2.40 ± 0.003, $\mu_\gamma > \mu_\alpha$. LARSEN.

Zu S. 331, Z. 10 v. o. — Schm. vor dem Warmluftlötrohr leicht zu schwarzem Email. G. SPEZIA (*Atti di Torino* **22**, (1887); *Z. Kryst.* **14**, (1888) 504). 0.20 g Columbit sind durch den el. Bogen (25 Amp., 60 Volt) in 30 Min., 0.20 g Tantalit in 31 Min. zu verflüchtigen. W. R. MOTT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **31**, (1917) 375). — El. Leitfähigkeit: Ist der Quotient aus Spannung und Ausschlag 1.0 bei 32°, so wird er 1.52 bei 24°, 1.95 bei 16°. H. v. MARTIN (*Physikal. Z.* **12**, (1911) 42).

Zu S. 331, Z. 13 v. o. — Citronensäure in konz. Lsg. zers., auch bem Kochen und in Ggw. von $NaNO_3$ oder KJ, nicht. H. C. BOLTON (*Ber.* **13**, (1880) 734).

Auf S. 331, Z. 9 v. u. im 1. Absatz lies: — Analysen s. S. 195, 884; unter d) auf S. 332.

β) *Tantalit.* $FeO.(Nb,Ta)_2O_5$. — Zu S. 331, Z. 1 im 2. Absatz. — Die Formel für ein Mineral mit der niedrigen D. 6.954 ist $FeNb_2O_6,5FeTa_2O_6$. HEADDEN (298).

Zu S. 331, Z. 5 im 2. Absatz. — Tantalite aus der Old Mike-Glimmergrube, Minnehaha Gulch, Custer Co., Süd-Dakota, die rein schwarz, stark metallisch bis diamantglänzend, stark irisierend und spröde sind, sind härter als die Columbite aus Custer Co. und von höherem spez. Gew. Mit letzterm (D.[4] 6.954 bis 7.975, ändert sich die Zus. [S. 946]. HEADDEN (293, 296).

Zu S. 331, Z. 9 im 2. Absatz. — D. 6.5 bis 8.0. Das Vol. ist 0.59 bis 0.49 der Summe der Vol. der einfachen Körper. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 198).

Zu S. 331, Z. 10 im 2. Absatz. — Optisch positiv. Von Dakota: $\mu_\alpha = 2.26$, $\mu_\beta = 2.32$, $\mu_\gamma = 2.43$ (alle $\pm$ 0.02). Ziemlich stark pleochroitisch in Rotbraun mit Absorption $\mu_\gamma - \mu_\alpha$. Von Alabama (D. 7.30): $\mu_\gamma < 2.30$ bis > 2.40. Stark pleochroitisch in Rotbraun mit $\mu_\gamma > \mu_\alpha$. Von Amelia, Va. (D. 6.5): $\mu_\alpha = 2.19$, $\mu_\beta = 2.25$, $\mu_\gamma = 2.34$ (alle $\pm$ 0.01). Stark pleochroitisch: μ_α = blaßrot, μ_β = blutrot, μ_γ = tiefblutrot. LARSEN.

γ) *Tapiolit [und Skogbölit].* $5FeO,4(Nb,Ta)_2O_5$[?]. — Zu S. 331, Z. 1 im 3. Absatz. — Die Formel ist $FeTa_2O_6$. V. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 1, 17; Nr. **8**, 148).

Zu S. 331, Z. 3 im 3. Absatz. — Strukturell sehr nahe verwandt mit Rutil; Raumgruppe D_{4h}^{14}. Die Elementarzelle entspricht drei übereinander gestellten Rutilzellen; mit 2 Mol. AB_2X_6. Fe in der Lage 2a, Ta (und Nb) 4e, O in den Lagen 8j und 4f. Parameter u der Ta-(Nb-)At. und v der O-At. in 8j nahe an 0.33. Nach W. ZACHARIASEN a = 4.745 ($\pm$ 0.05) Å, $c = 9.21 = 3 \times 3.970$, $c:a = 1.941 = 3 \times 0.6471$. GOLDSCHMIDT. — Bei 1Nb : 4Ta ist D. 7.3 bis 7.8; Mol.-Vol. 0.53 bis 0.50 der Summe der Vol. der einfachen Körper. SASLAWSKY.

Zu S. 331, Z. 6 im 3. Absatz. — Aus Haute Vienne, Frankreich, D. 7.4, optisch positiv; $\omega_{Li} = 2.27 \pm 0.01$, $\varepsilon_{Li} = 2.42 \pm 0.05$; stark pleochroitisch: ω = blaß gelblich oder rötlich braun, ε = fast opak. LARSEN.

Auf S. 331, Z. 3 v. u. lies: — *Vidensk. Skrift.* [I] **1897**, Nr. **7**; auch *Z. Kryst.* **31**, (1899) 315).

Zu S. 331, Z. 2 v. u. — Aus Minnehaha Gulch, Custer Co., Süd-Dakota, D.[4] 7.190, mit (nach Abzug von 0.88% Zinnstein) 14.84% FeO, 5.18 Nb_2O_5, 77.23 Ta_2O_5, Fe : Ta = 1 : 1.95; außerdem 0.42 MnO, 1.38 TiO_2, 0.32 SnO_2, Headden (296); aus Custer City, D. 7.22, 16.85 FeO, 4.29 Nb_2O_5, 78.61 Ta_2O_5; Summe 100.24 einschließlich 0.38 SnO_2, 0.11 WO_3, Spuren TiO_2. W. P. Headden (*Proc. Colo. Sc. Soc.* **8**, (1906) 167). — S. a. E. Makinen (*Bull. Com. géol. Finnland* **1913**, Nr. **35**, 87); W. T. Schaller (*U. St. Geol. Surv.* **1902**, 9). — *Skogbölit* aus Skogböle, Finnland. D. 7.85, mit 13.41 FeO, 84.49 Ta_2O_5; Summe 100.36 einschließlich 0.15 CaO, 0.96 MnO, 1.26 SnO_2, 0.14 CuO. Nordenskiöld (*Pogg.* **101**, (1857) 629).

δ) *Mossit.* — Zu S. 331, vorletzter Absatz, Z. 1. — Ist ein Niobtapiolit, Schaller; von der Formel $Fe(Nb,Ta)_2O_6$. Goldschmidt. — Kristallographisch dem Rutil nahe verwandt. Brögger. Es handelt sich um polymere Isomorphie. Struktur wie Tapiolit; nur nach Zachariasen a = 4.711 (± 0.02) Å, c = 9.12 = 3 × 3.040, c : a = 1.936 = 3 × 0.6453. Goldschmidt (*a. a. O.*; *Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 87).

ε) *Neotantalit.* — Zu S. 331, letzte Zeile. — Aus Les Colettes d'Allier im Dünnschliff farblos und isotrop; Brechungsexponent im Mittel 1.96. Larsen.

b) *Ferrotitanatniobattantalate.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 332, 1. Absatz, letzte Zeile. — *Strüverit* ist dasselbe wie *Ilmenorutil.* W. T. Schaller (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **509**, 9; *Z. Kryst.* **55**, (1916) 398).

β) $FeO,4TiO_2,(Nb,Ta)_2O_5$. — *Strüverit.* — Zu S. 332, Z. 2 im 2. Absatz. — S. a. S. 327. — Eingehendes Kristallographisches bei A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **35**, (1912) 185, 229).

γ) $FeO,5TiO_2,(Nb,Ta)_2O_5$. — *Ilmenorutil.* — Zu S. 332, Ende des 3. Absatzes. — Vom Ural: schwarz, Strich hellbraun, metall- bis diamantglänzend, D. 5.18, Härte > 6, mit 9.09% FeO, 70.95 TiO_2, 17.85 Nb_2O_5, 0.37 Ta_2O_5 u. a. G. Tschernik (*Bull. Acad. Pétersb.* **1921**, 425).

Auf S. 332 ist vor c) einzufügen:

b[a]) *Tantalniobeisensiliciumtitan.* — Die Reduktionsprodd. von Columbit und Rutil im el. Lichtbogen liefern beim Schm. mit übsch. Fe eine graue außerordentlich harte Legierung mit 2.91% Ta, 10.15 Nb, 80.03 Fe, 2.14 Si, 3.18 Ti, 1.99 C (Summe 100.40). L. P. Hamilton u. E. F. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 155).

c) *Tantal, Niob, Eisen und Uran.* c[1]) *Allein.* α) $10MO,6(Nb,Ta)_2O_5$, außer R_2O_3 für seltene Erden. *Uranoferriniobattantalat* im wesentlichen. — *Ishikawait.* — So lies auf S. 332 im 3. Absatz v. u. und fahre fort: — Aus Ishikawa, Prov. Iwaki. Rhombisch, a : b : c = 0.9451 : 1 : 1.472. Vorherrschend a {100}, m {110}, r {144}. D. 6.4. Härte 5 bis 6. Bruch muschelig, braun, wachsglänzend, opak. Stark radioaktiv. — Gef. 21.88% UO_2, 11.78 FeO, 8.40 seltene Erden, 36.80 Nb_2O_5, 15.00 Ta_2O_5; außerdem 0.86 CaO, 1.07 MgO, 0.87 Al_2O_3, 0.40 MnO, 1.20 SnO_2, 0.21 TiO_2, 0.30 SiO_2, 0.89 H_2O. Y. Shibata u. K. Kimura (*Jap. J. Chem.* **2**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 166).

β) *Uranoferroferriniobattantalat.* — *Toddit.* — Im Pegmatit von Township, Sudbury-Bezirk, Ont. Pechschwarz, metallglänzend; isotrop; D.[14.8] 5.041; Härte 6.5. — Gef. 8.71% UO_2, 2.37 UO_3, 4.38 FeO, 4.68 Fe_2O_3, 53.73 Nb_2O_5, 8.97 Ta_2O_5, 3.94 H_2O; außerdem 2.02 CaO, 0.22 MgO, 0.47 BeO, 0.04 Al_2O_3, 2.62 MnO, 0.53 SnO_2, 0.44 PbO, 0.06 ZrO_2, 0.47 ThO_2, 0.76 Ceriterden, 3.42 Ytteriterden, 0.85 TiO_2, 1.77 SiO_2. H. V. Ellsworth (*Am. Miner.* **11**, (1926) 332).

c[2]) *Noch mit Titan. Uranoferrititanatniobattantalat.* — *Ampangabeit.* — Zu S. 332, Z. 3 im 3. Absatz v. u. — Aus Ampangabé im Dünnschliff rotbraun, isotrop; Brechungsindex 2.13 ± 0.03. Larsen.

Zu S. 332, Z. 8 im 3. Absatz v. u. — Auch bei T. P. Waites (*Chem. N.* **113**, (1916) 248). [S. a. H. Ungemach (*Bull. soc. franç. minér.* **39**, (1916) 25).] Von dem V. von Madagaskar ist ein Teil dunkelbraun mit rötlichem Schimmer und D. 3.36; ein anderer, häufig von ersterem eingeschlossener, von D. 4.39 und höherer Härte; ein dritter fast schwarz, D. 4.45,

noch härter. HCl zers. Gef. 11.98 % UO_2, 10.03 Fe_2O_3, 5.22 TiO_2, 50.78 Nb_2O_5, 1.80 Ta_2O_5, 11.04 H_2O; außerdem 0.87 CaO, 0.27 SnO_2, 1.65 ThO_2, 0.67 Cerit-, 4.71 Ytteritoxyde. G. TSCHERNIK (*Bull. soc. franç. minér.* **49**, (1926) 126).

d) *Tantal, Niob, Eisen und Mangan.* α) *Manganoferroniobattantalat.* — So lies auf S. 332, Z. 1 des vorletzten Absatzes und fahre fort: — $Mn(NbO_3)_2$, $Fe(NbO_3)_2$, $Mn(TaO_3)_2$ und $Fe(TaO_3)_2$ sind wohl unbeschränkt mischbar. Die D. D. einzelner durch Zerschlagen eines kleinen Stücks erhaltener Teile sind sehr verschieden. O. MÜGGE (*C.-B. Miner.* **1924**, 417).

Zu S. 332, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Stark Mn-haltiger Columbit aus Lipowka (Ural) mit a : b : c = 0.3969 : 1 : 0.35248. E. BONSTEDT (*Bull. Acad. Pétersb.* **1925**, 513). D. 5.37 bis 6.4. Das Vol. ist 0.57 bis 0.48 der Summe der Vol. der einfachen Körper. J. J. SASLAWSKY (*Z. Kryst.* **59**, (1923/4) 179).

Zu S. 332, Ende des vorletzten Absatzes. — Columbite enthalten die Mn-Homologen Nr. 43 und 75 (Masurium u. Rhenium), W. NODDACK, I. TACKE u. O. BERG (*Naturw.* **13**, (1925) 567; *Ber. Berl. Akad.* **1925**, 400); nicht. W. PRANDTL (*Z. angew. Chem.* **39**, (1926) 1049). — — Über ein zu den Columbiten gehöriges Mineral aus Lyndoch, Ont., s. S. 885. — Über *Adelpholith* s. S. 886.

β) *Manganeisenniobtantalfluoride(?).* — Scheinen sich beim Versetzen der Lsg. von Columbit in HFl mit übsch. KFl oder $KHFl_2$ zu bilden. E. MEIMBERG u. P. WINZER (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) 158).

e) *Tantal, Niob, Eisen und Zinn (auch Mangan).* — *Ixionolith.* — Zu S. 332, Z. 2 v. u. — Der Name ist richtiger als *Ixiolith.*

Zu S. 333, Z. 2 v. o. — Aus Skogböle, Finnland, D. 7.232, mit 5.97 % MnO, 1.70 SnO_2, 9.19 FeO, 19.24 Nb_2O_5, 63.58 Ta_2O_5; Summe 99.91, einschließlich 0.23 Glühverlust. C. F. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1871**, 164). Aus Wodgina, West-Australien, D. 7.36, mit 10.87 MnO, 8.92 SnO_2, 1.38 FeO, 7.63 Nb_2O_5, 70.49 Ta_2O_5; Summe 100.22, einschließlich 0.42 CaO, 0.37 MgO, 0.18 H_2O. E. S. SIMPSON (*Rep. Austr. Assoc. Adv. Sci.* **12**, (1909) 314).

Auf S. 333 lies nach dem 1. Absatz:

K. *Tantal, Niob und Kupfer.* *Tantalniobkupfer.* — Red. von Columbit mit C im el. Lichtbogen und Zusammenschm. der M. mit Cu liefert ein Cu-ähnliches Prod. von D. 8.38 mit 95.01 % Cu, 2.01 Nb_2O_5 + Ta_2O_5 [wohl als Metall] und 2.57 Gangart (Summe 99.59). HAMILTON u. SMITH (153).

L. *Tantal, Niob und Zirkonium.* — Nun folgt Abschnitt K, a) von S. 333 und:

b) *Mit Eisen.* α) *Allein.* — Nun Abschnitt K, b) von S. 333 und anschließend:

β) *Außerdem mit Uran.* — S. *Hatchettolith* unter D, b², α) [S. 945].

M. *Tantal, Niob und Thorium.* *Uranothoriumsilikatniobattantalat.* — *Naëgit.* — Aus Naëgi bei Takayama, Provinz Mino, Japan. Prismatische tafelförmige oder pseudododekaedrische Kriställchen, wahrscheinlich tetragonal und isomorph mit Zirkon. D. 4.09. Härte 7.5. Gewöhnlich kugelige Anhäufungen, pistaziengrün, fast schwarz, grüngrau oder braunrot; in dünnen Blättern grasgrün, durchsichtig, stark brechend, mit Längsauslöschung, falls nicht (wie gewöhnlich) isotrop. Radioaktiv. — Gef. von T. TAMURA 28.27 % UO_2, 16.50 ThO_2, 34.89 SiO_2, 4.10 Nb_2O_5, 7 Ta_2O_5, 3.12 H_2O; außerdem 1.71 CaO, 0.57 MgO, 1.60 Fe_2O_3, 1.59 CeO_2, Summe 99.35. Ts. WADA (*Minerals Japan* **1904**, 49; *Bull. soc. franç. minér.* **27**, (1904) 256; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 281).

Die Elemente der seltenen Erden.

A. *Systematik.*

Zu S. 334, nach Z. 8 des 1. Absatzes. — [Über den genetischen Zusammenhang s. Weiteres beim Vorkommen.] Man kann in den Elementen Analoga der Fe-Gruppe [vgl. a. S. 336, Z. 5 v. o.] sehen, um so mehr, als Ce einzelne dem Mn eigentümliche Eigenschaften besitzt. MENDELEJEFF. Mit den Verbb. des Mn teilt Ce die stark beschleunigende Wrkg. auf die Oxd. von Oxalsäure durch HNO_3 und durch $KMnO_4$, während La, Pr, Nd und Y sich dem Co nähern. G. A. BARBIERI u. A. VOLPINO (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 1402).

Zu S. 334, Z. 6 v. u. im 1. Absatz. — Kristallochemisch [vgl. S. 609] verschiebt sich die Grenze zwischen Cerit- und Ytteritoxyden mit der Temp. Sie ist also wahrscheinlich als eine Grenze zwischen zwei Zuständen der Oxyde (und sicher auch der Salze) aufzufassen. V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **5**, 16). Wahrscheinlich treten die At. des Sm und des Eu (vielleicht auch des Gd) magn. in zwei Zuständen auf, deren einer sie in die Cerit-, deren anderer sie in die Ytteritreihe bringt. B. CABRERA (*Compt. rend.* **180**, (1925) 668).

Zu S. 334, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Statt „Oxyde" lies „Salze".

Zu S. 334, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Statt „Te" lies „Tb".

Zu S. 334, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Nach Tu lies: Die Färbung der Oxyde entspricht zuweilen nicht derjenigen der Salze. So ist CeO_2 weiß, Pr_2O_3 gelb, Nd_2O_3 (geglüht) hellblau, Dy_2O_3 farblos.

Zu S. 334, nach dem 2. Absatz. — Die steigenden Ordnungszahlen ergeben folgende Reihe: 21 Sc, 39 Y, 57 La, 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 Il? (Fr?), 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tu, 70 Yb, 71 Cp (Lu); woran sich 72 Hf(Ct), 73 Ta schließen. — Die Elemente mit den Ordnungszahlen 58 bis 71 werden als *Lanthanide* bezeichnet. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **7**, 10). Diese Reihe ist, weil sie mit Ce beginnt, als *Ceride* zu bezeichnen, in den Ausdruck Lanthanide oder Lanthangruppe das La einzubeziehen. Die Benennung von Teilgruppen erfolgt nach dem jeweiligen Anfangselement, sodaß z. B. *Holmide* die Gruppe Ho bis Cp bedeutet. G. v. HEVESY (*Die selt. Erden vom Standpunkte des Atombaues*, *Berlin* **1927**, 1). — Elemente, für die keine Ordnungszahl frei ist, können bestehen, wenn die Anordnung der Elektronen, etwa in der N- oder O-Schale, eine andere wie die bekannte ist. Sie könnten Unterschiede in der Magnetisierbarkeit und vielleicht der Farbe von Verbb., sogar kleine Änderungen des chem. Verhaltens zeigen. [Literatur verloren gegangen.]

Zu S. 334, 2. Absatz v. u. — Weiteres über Element 61 s. bei diesem in VI, 2.

Zu S. 334, Z. 1 im letzten Absatz. — Will man die Tabelle des periodischen Systems nach MENDELEJEFF beibehalten, so ist es wohl am zweckmäßigsten, die Ceride als Gesamtheit (als ΣCe bezeichnet) an der Stelle, an der La steht, anzubringen und die Einzelglieder unterhalb der eigentlichen Tabelle aufzuzählen. v. HEVESY (14). Die Familie des Ce umfaßt die Gruppen des Ce (mit Ce, La, Pr) und des Nd (mit Nd, Sm, Gd); die Familie des Y die Gruppen des Y (mit Y, Tb, Yb) und des Er (mit Er). G. WYROUBOFF

u. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 483). — Nach den durch den Hydrolysengrad der Chloridlsgg. gegebenen Basizitäten [s. S. 596] erhält man die 3 Reihen I. La, Pr, Nd, Sm, Eu; II. Gd, Tb, Dy, Ho, Er; III. Tu, Yb, Lu. Sonderstellungen nehmen die Homologen Sc und Y sowie das zur 4. Gruppe gehörige Ce ein. E. BODLAENDER (*Beiträge z. Systematik d. selt. Erden, Dissert., Berlin* **1915**, 59). Die Abnahme der Löslichkeit der Sulfate in W. mit steigender Temp. stellt die Ceritelemente neben das Th, dessen Sulfat diese Eigenschaft in stärkstem Maße zeigt. Schärfere Abgrenzung ergeben die wl. Doppelsulfate mit K und Na. Sie treten (im Gegensatze zu denselben Verbb. des Zr, des Th und der Gadolinitelemente) in gut ausgebildeten Kriställchen auf, deren Form für alle Metalle der Gruppe dieselbe ist. Abgrenzung in demselben Umfange erhält man durch die wl. und willig kristd. Formiate, die das seltene Pentagondodekaeder und anormale Doppelbrechung aufweisen. Für die Abgrenzung nicht in Betracht kommen die Oxalate und Succinate. Mit der Gruppierung nach dem chem. Verhalten steht die Verteilung der Ceritmetalle nach ihren At.-Geww. in Widerspruch. Schiebt man sie zwischen Y und Yb ein, so dürfte La kein wl. Formiat und keine kristd. Doppelsulfate liefern, so müßten Pr, Nd und Sm Säurebildner sein, derart, daß Nd mit Pr und Ce komplexe Säuren bilden könnte. H. BEHRENS (*Arch. néerland.* [2] **6**, (1901) 67). La, das im allgemeinen eine größere charakteristische Individualität als die andern seltenen Erdelemente zeigt, und Ce, das ein wahres Element der 4. Gruppe und kein eigentliches seltenes Erdelement ist, nehmen nach der Hydrolyse der Carbonate [S. 596] eine Sonderstellung ein. P. H. M. P. BRINTON u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1450). Es ist bedenklich, Ce zur 4. Gruppe zu rechnen, da es mit den dieser angehörenden Elementen Sn und Pb wenig verwandt ist. vielmehr mit ihnen Verbb. eingeht. Dasselbe gilt für die 3 Gruppe mit dem ihr angehörigen Al. R. VOGEL (*Z. anorg. Chem.* **75**, (1912) 56). Jene Regel von TAMMANN gilt nur für die zu derselben Untergruppe gehörigen Elemente. Auch sind Legierungen weniger zur Kennzeichnung eines Elements geeignet als charakteristische Salze, wie beim Co die Molybdate. [Hierzu S. 335, Z. 2 bis 4 v. o.] G. H. BARBIERI (*Atti dei Linc.* [5] **23**, (1914) I, 805). Für die Stellung des Di in der 5. Gruppe spricht nur das At.-Gew., nicht der Charakter seines höchsten Oxyds. A. PICCINI (*Atti dei Linc.* [4] **1**, (1885) 82; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 255). Sc gehört durch die monomolekulare Lsg. des Acetylacetonats in CS_2 und die Unfähigkeit der Verb., NH_3 zu addieren, zur Al-Be-Gruppe, W. BILTZ (*Z. anorg. Chem.* **82**, (1913) 439); ist nach den kristallographischen Eigenschaften seiner Salze (vgl. das Acetylacetonat) von den übrigen seltenen Erdmetallen verschieden und bildet mit Al, Ga, In und $Fe^{\cdots}$ eine Gruppe. F. M. JAEGER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **33**, (1914) 386). Ähnlich wie Sc und Ce nimmt auch Y eine Sonderstellung im periodischen System ein, insofern das $Y(BrO_3)_3$ unter den übrigen Bromaten keinen festen Platz hat. U. MÜLLER (*Über das Gd, Dissert., Berlin* **1915**, 25); R. J. MEYER u. U. MÜLLER (*Z. anorg. Chem.* **109**, (1920) 13).

Zu S. 334, Z. 2 v. u. — Die Elemente der Reihe Pr bis Ct sind in der dritten Gruppe nach oben hin an das La anzuschließen. Am Ende dieser Reihe würde dann das nächst höhere noch unbekannte eigentliche Homologe des La stehen. Jene Elemente werden als Meta-Homologe und elementare Übergangsformen des Aufbaus innerhalb der dritten Familie, und zwar der Reihe Sc-Y-La-La-Homologes, betrachtet. C. RENZ (*Z. anorg. Chem.* **110**, (1920) 105).

Zu S. 335, Z. 8 v. o. — Vgl. a. H. BILTZ (*Ber.* **35**, (1902) 562); A. REYCHLER (*Les théories phys.-chim.*, 3. Aufl., **1903**, 50). In die Hauptuntergruppe der Gruppe III kommen Sc, Y, La, Pr, 61, Eu, Tb, Ho, Tu, Cp; in die der Gruppe IV Zr, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, Th. W. PALMAER (*Z. physik. Chem.* **110**, (1924) 696; *Sv. Kem. Tidskr.* **37**, (1925) 1).

Zu S. 335, Z. 13 v. o. — Die bisherigen Unterss. ergeben im System von Mendelejeff nicht die Proportionalität der At.-Voll. der Elemente zwischen Ba und Ta mit den At.-Geww. F. M. Jaeger (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **33**, (1914) 381).

Zu S. 335, Z. 21 v. o. — Der Tatsache, daß die Basizität mit wachsendem Atomgew. weniger stark abnimmt als der Verteilung der seltenen Erdelemente in der Ebene entsprechen würde, wird man gerecht, wenn man das ganze System als Schneckenlinie im Raum oder als Spirale in der Ebene darstellt. Die räumliche Form wird durch ihre senkrechte Projektion auf eine Ebene abgebildet. Ce kommt in die dritte oder vierte Gruppe; die übrigen Elemente werden in die dritte Gruppe gestellt. W. D. Harkins u. R. E. Hall (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 239). Die trotz der Schwankungen im allgemeinen schrittweisen Änderungen von Basizität, Hydrolysengrad und Löslichkeit der Oxalate sowie das Zusammen-V. in der Natur sprechen für die Zugehörigkeit zu einer senkrechten Homologenreihe (natürlichen Familie) mehr als für die zu einer wagerechten Reihe. Die anormale Stellung wird deshalb am besten durch Anlehnung an die Soddy'sche Schraubenform des periodischen Systems zum Ausdruck gebracht, indem vom La ab das langsame Ansteigen in einen steilen Aufstieg übergeht und die Elemente sich um eine gedachte Achse, die mit der senkrechten Sc-Y-La-Ac zusammenfällt, in zwei ihr angenäherten stark verengten lang gezogenen Spiralen hinaufwinden, wodurch die allgemeine Zugehörigkeit zur 3. Gruppe (a-Reihe) verkörpert wird. Die erste Spiralwindung verläuft, entsprechend der ersten Abschwächung der Basizität, die beim Gd vorübergehend in das Gegenteil umschlägt, von La bis Eu, die zweite von Gd ab als Ring der oberen Ytteritmetalle. [Weitere Einzelheiten im Original.] Nd und Ho mit ihrem maximalen Magnetismus stehen in den Schleifen paarweise übereinander und dem La diametral gegenüber. Solche Paare (wie Nd-Ho, Dy-Pr) sind in ihren Salzen meist auch gleichartig gefärbt. Will man die aperiodischen seltenen Erdelemente in die übliche Tabelle übertragen, so bilden sie von La ab eine fortlaufende senkrechte Reihe von Zwischengliedern zwischen zwei homologen Stufen oder Metahomologen. Dafür sprechen auch die At.-Vol. C. Renz (*Z. anorg. Chem.* **122**, (1922) 138). Die seltenen Erdmetalle sind unter Darst. des periodischen Systems als Schraubenlinie auf einer Schleife anzuordnen, die kleiner als die parallelen Schleifen für die normalen Reihen und ihnen nicht parallel ist, bei Ba abbiegt und bei Ta wieder in den normalen Schraubengang mündet. Eine Zusammenstellung als Isotope auf einem Platz des Systems ist wegen der Verschiedenheit der Kernladungen und damit der Atomzahlen nicht möglich. R. Vogel (*Z. anorg. Chem.* **102**, (1918) 177). Durch jene Anordnung käme nicht nur Ce, sondern auch La in den aperiodischen Kreis. Aber binäre Verbb. von La mit Metallen (wie beim Ce) sind noch nicht durchgängig untersucht, und auch sonst spricht nichts gegen die Homologenstellung des La gegenüber Y. Renz (142). Bei der Anordnung des periodischen Systems in Spirallinien auf einer Kugeloberfläche [so auch G. Schaltenbrand (*Z. anorg. Chem.* 112, (1920) 222)] kommen die seltenen Erdelemente als Gürtel an den Äquator. La, Yb und Lu fallen dann etwa in die 3. Gruppe, Ce und Ct zwischen Zr und Th, Pr und Nd zwischen Nb und Ta, Sm zwischen Mo und W. Eu entspricht dem Fe, Gd dem Mn, Tb dem J, Dy dem Cs, Element 61 in Gruppe 5 dem Sb und Bi. J. N. Friend (*Chem. N.* **130**, (1925) 196).

Zu S. 335, Z. 2 vor der Tabelle. — Sämtliche Elemente (auch Ta) sind in der siebenten Horizontalreihe unterzubringen und auf die 3. und 4. Gruppe nach dem chem. Charakter (nicht nach dem At.-Gew.) zu verteilen. Es scheint, daß in die 3. Gruppe mehr Elemente kommen als in die 4., zu der Ce, Pr und Nd jeden-

falls gehören. K. Fajans (*Ber.* **46**, (1913) 435). Als Gruppe 3a. schließen sich in der 7. Reihe Ce, Pr, Nd, Element 61, Sm, Eu, Ct an La (3. Gruppe), in der 8. Reihe Yb, Tu_2, Tu, Er, Dy, Ho, Tb an Lu (4. Gruppe) an, sodaß La neben seinen natürlichen Nachbar Ba in die 2. Gruppe, Lu neben Ta in die 5. Gruppe kommt. F. Russell v. Bichowsky (*J. Am. Chem. Soc.* **40**, (1918) 1040).

Zu S. 336, Z. 6 v. o. — Im periodischen System (8 Perioden, Gruppe 5 bis 1 für die Metalloide, 0 die Edelgase, 1 bis 15 (bzw. 18) die Metalle) steht in Periode 4 Sc als Gruppe 3; in Periode 5 Y, Zr, Nb als Gruppe 3 bis 5; in Periode 6 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu als Gruppe 3 bis 7, Gd, Tb, Dy als Gruppe 10 bis 12, Er und Tu als Gruppe 14 und 15; in Periode 7 Yb als Gruppe 1, Lu als 3, Ta als 5. G. Oddo (*Gazz. chim. ital.* **50**, (1920) II, 213).

Zu S. 336, Ende des 1. Absatzes. — Die seltenen Erdelemente schließen sich an das La nebeneinander als „Kaskadenelemente" an, d. h. verhalten sich zueinander, als wenn sie untereinander stünden. Das gemeinsame Merkmal ist die Struktur des äußern Ringes. Steigt die Ordnungszahl um 1, so tritt das neu hinzukommende Elektron nicht in den Valenzring, sondern in einen der inneren Ringe. Die Änderungen in den inneren Ringen ohne Änderung des Valenzringes sind möglich infolge der Änderung durch die β-Strahlung. Die Zahl der seltenen Elemente (14) ist die der β-Strahler. F. Urbach (*Physikal. Z.* **22**, (1921) 117, 118). Nach J. Thomsen (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 190; Tabelle aus dem Nachlaß) gehen Verwandtschaftslinien vom Zr [in der die Elemente 37 bis 54 umfassenden 5. Periode] zum Ce einerseits, zum Element mit dem ungefähren Atomgew. 181 [Hf] andererseits [in der 6., von 55 bis 86 reichenden Periode]. Nach der Theorie von Bohr sind in dem Gebiete Ce bis Yb (58 bis 70) tief liegende Elektronengruppen des At. im Umbau begriffen, und zwar findet Ausbau einer 4-quantigen Untergruppe statt. Dasselbe erfolgt in der 5. Periode bei dem als 3. Element sich an das Kr der 4. Periode anschließenden Y (bis Pd), während bei dem homologen Element La der 6. Periode der Ausbau der 5er-Gruppe beginnt, der in der 6. Periode von Cp über Hf und Ta an weitergeht. Beim Sc in der 4. Periode [Element 19 bis 36] fällt der Wettbewerb für die zu den 18 Elektronen des Ar [3. Periode] hinzutretenden Elektronen für das 19. zugunsten der 4_1-Bahn, für das 20. zugunsten der 3_3-Bahn aus, womit der Ausbau einer [sonst keine weiteren seltenen Erdelemente enthaltenden] Untergruppe beginnt. Wird aus dem Ce^{III}-At. das ziemlich schwach gebundene 4_4-Elektron, z. B. durch Oxd., entfernt, so entsteht Ce^{IV}, ein für die Untergruppe der Ceride wesensfremdes Gebilde. G. v. Hevesy (*Die selt. Erden*, *Berlin* **1927**, 11). S. a. die atomtheor. Betrachtungen von G. v. Hevesy (*Z. anorg. Chem.* **147**, (1925) 217) im Abschnitt L^2, b) [S. 591]. Stellung der Elemente nach Elektronen: H. Teudt (*Z. anorg. Chem.* **106**, 192; *C.-B.* **1919**, III, 246); nach der Isotopenlehre: S. Schtschukarew (*Neue Anschauungen i. d. Chem.*, Lfg. **9**, 61; *C.-B.* **1924**. II, 1877). — Vgl. a. die Angaben über Wertigkeit, S. 588 ff. — Weitere Literatur: C. Marignac (*Arch phys. nat.* [3] **17**, (1887) 373), dagegen W. Crookes (*Chem. N.* **56**, (1887) 39); B. Brauner (*Monatsh.* **3**, (1882) 35; *Ber.* **15**, (1882) 115); G. Rudorf (*Das period. System* **1904**, 247); F. Soddy (*Die Chemie der Radioel.* II, *Leipzig* **1914**); L. Graetz (*Die Atomtheorie nach ihrer neuest. Entw.*, Tabelle 4); K. Fajans (*Radioakt. u. die neueste Entw. der Lehre v. d. chem. Elementen*, Tabelle 9).

B. *Literatur.*

Von einer Ergänzung dieses Abschnitts [S. 336 bis S. 347] durch die Zeitschriftenliteratur wird, um Raum zu sparen, abgesehen, zumal die Literatur von 1914 ab von S. 385

ab bis 1923 und von S. 513 ab bis 1925 bereits im Text angeführt ist. Es sei nur hingewiesen auf die Bücher:

1919. SPENCER, J. F. *The Metals of the Rare Earths*, London.
1924. LEVY, S. J. *The Rare Earths*, London.
1927. HEVESY, G. v. *Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues*, Berlin.

C. *Vorkommen.*

a) Allgemeines.

Zu S. 347, Z. 1 im letzten Absatz. — Die Elemente sind sämtlich sehr stark lithophil. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. 4, 17).

Zu S. 347, Z. 5 im letzten Absatz. — Die Erdkruste hat 0.001 % seltene Erdmetalle, H. S. WASHINGTON (*Smithsonian Rep. for* **1920**, 269) bei G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **130**, (1923) 98); 0.002555 %, VERNADSKY, 0.0003765 At.-% seltene Erdmetalle, A. E. FERSMANN (*Bull. Acad. Pétersb.* **1912**, 367); und zwar 0.001 % (0.00019 At.-%) Y, 0.001 (0.00012) Ce, 0.0005 (0.00006) La, 0.00005 (0.000006) Nd, 0.000005 (0.000005) Pr. VERNADSKY; FERSMANN. Einzelne seltene Erdmetalle finden sich auch auf der Sonne; so das Sc. Dy nimmt EBERHARD als vorhanden an. Nach EDER fehlt es. [Näheres bei den einzelnen Elementen.]

Zu S. 347, Z. 16 im letzten Absatz. — Seltene Erdelemente, U, Nb und Ta haben sich in den magmatischen Mutterlaugen angesammelt, weil sie wegen der im Verhältnis zur Valenz großen Dimension nicht isomorph in die Verbb. der gewöhnlichen Elemente der Magmengesteine eintreten können. V. M. GOLDSCHMIDT (*Gerlands Beitr. z. Geophysik* **15**, (1926) 48 [IX]).

Zu S. 347, Z. 21 v. u. — Bei der ersten Phasenverteilung des Erdballs gingen die seltenen Erdelemente (lithophile) in Silikatschmelzen; bei der magmatischen Entwicklung reicherten sie sich in den Restkristt. an, mit Ausnahme von Sc, dessen Mineralien, weil es Al in magmatischem Pyroxen und Biotit vertreten zu können scheint, in den Hauptkristt. sich abschieden. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Krist.* [I] **1923**, Nr. **3**, 5, 11, 10). [S. a. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **4**, 33).] Man muß wohl einen allmählichen Abbau der schwereren Elemente zu den leichteren annehmen. Die Umwandlung mit Abspaltung eines H- oder andern Uratoms wechselte wohl ab mit einer durch β-Strahlen (Übergang aus der 4. in die 3. Gruppe bzw. Rückkehr in die 4.). Das Überwiegen der Ceriterden bei manchen Mineralien, das der Ytteriterden bei andern könnte mit ihrem geologischen Alter in Zusammenhang gebracht werden. Ein genetischer Zusammenhang mit der U- oder Th-Reihe oder beiden ist wahrscheinlich. Vielleicht ist auch Ta der Mutterstoff der ganzen Umwandlungsreihe der Erdmetalle, Nb der des Y. K. FAJANS (*Ber.* **46**, (1913) 436).

Zu S. 347, Z. 16 v. u. — Der durch die Umbildung der ursprünglich kristsch. Mineralien unter Aufnahme von H_2O erlangte anscheinend amorphe *(metamikte)* Zustand läßt sich durch Erhitzen unter Wärmeentw. [vgl. TH. LIEBISCH (*Ber. Berl. Akad.* **1920**, 350)] rückbilden. Näher untersucht beim Gadolinit. W. PETTERSON (*Geol. Fören.* **12**, (1890) 300); O. MÜGGE mit KÜSTNER (*C.-B. Miner.* **1922**, 721, 753). S. a. BRÖGGER (*Vidensk. Skr.* **1906**, Nr. **6**); J. SCHETELIG (*Vidensk. Skr.* **1922**, Nr. 1, 108); F. RINNE (*Leipz. Ber.* **67**, (1915) 303). Metamikte Umbildung erfahren besonders die Verbb. der schwach basischen seltenen Erden mit den schwachen Säuren (SiO_2, Nb_2O_5, Ta_2O_5 und $TiO_2.Nb_2O_5$), nicht die mit ziemlich starken Säuren (HFl, P_2O_5). Es ist vielleicht Umlagerung des typischen Ionengitters, z. B. $Y^{\cdots}NbO_4'''$ in Y_2O_3,Nb_2O_5, befördert durch hydrolytische Spaltung beim Eintritt von H_2O, anzunehmen. Dazu kommt, daß die Schwäche des Kristallgitters dadurch befördert wird,

daß die Mineralien der seltenen Erden stets Mischkristalle einer großen Zahl von Komponenten sind. Der an sich bei den seltenen Erden schon leichte Elektronentransport bei der Umladung wird in vielen Fällen durch ziemlich starke radioaktive Strahlung (im Kristall oder außerhalb) begünstigt. Sicher kristsch. sind Monazit, Xenotim, Thortveitit, Yttrofluorit. V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen (*Skrifter Krist.* [1] **1924**, Nr. 5, 53).

Zu S. 347, Z. 11 v. u. — Jedes Element mit ungrader Ordnungszahl ist seltener als das unmittelbar vorhergehende und das unmittelbar folgende mit grader. W. D. Harkins (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 856 [I]). Das ist zu bestätigen. Goldschmidt u. Thomassen (49). Wegen inniger Kohärenz in chem. und geochem. Beziehung herrscht hier nicht einfach ein Selektionsprinzip. Das Gesetz über die Beziehung zwischen Kernladungszahl und Häufigkeit der Elemente scheint auch für Meteorite und Sternatmosphären zu gelten. Goldschmidt (IX, 42). Nach abnehmender Häufigkeit: Ce, (La, Nd, Sm), (Pr, Gd, Dy, Er, Yb), Eu. (Element 61, Tb, Ho, Tu), Lu. Harkins (I; *Phil. Mag.* [6] **42**, (1921) 319). Aus röntgenspektrographischen Befunden [a. a. O., 28] in Verb. mit chem. Daten läßt sich folgender durchschnittlicher Bestand in At.-Mengen ber.: (Y 100) La 7, Ce 31, Pr 5, Nd 18, Element 61 0.0 bis 0.1?, Sm 7, Eu 0.1 bis 0.3?, Gd 7, Tb 1, Dy 7, Ho 1?, Er 6, Tu 1, Yb 7, Cp 1.5. Jedenfalls ist also die relative Häufigkeit der ungradzahligen Elemente 57 bis 71 an beiden Enden der Reihe am größten. Die Zahlen entsprechen nahe dem kompletten Typus mit Certendenz [s. unten], der auch nach petrographischen Gründen nahe dem ursprünglichen ist. Goldschmidt u. Thomassen (48). In der geochem. stark kohärenten Elementengruppe, deren einzelne Glieder normalerweise nebeneinander vorkommen sollten, kann man unterscheiden: (a) „komplette Erdenbestände“, bei denen die ganze Reihe La bis Cp noch vollständig oder fast vollständig vertreten ist, ohne scharfe Sprünge im Mengenverhältnis zwischen Cerit- und Ytteriterden (oft in Mineralien mit nur akzessorischem Erdengehalt, wie im Apatit, manchen Yttrotitaniten und manchen Gadoliniten); (b) „selektive Erdenbestände“, in denen durch fraktioniertes Krist. in der Natur das Mengenverhältnis gegenüber der ursprünglichen Mischung verschoben und dadurch die eine oder die andere Untergruppe besonders stark angereichert ist (Xenotim, Orthit). Dieses Fraktionieren verläuft bei den Ceriterden in Richtung zunehmender, bei den Ytteriterden in Richtung abnehmender Basizität. In jeder der beiden Gruppen können 1. die Ceriterden, 2. die Ytteriterden vorherrschen. Zu (a, 1.) gehören Apatit, Akmit, Certitanit; zu (a, 2.) Yttrofluorit, manche Yttrotitanite und Gadolinite. Bei (b. 1.) läßt sich unterscheiden α) Monazittypus, mit La bis Sm und erheblichen Mengen Gd (Monazit, Fluocerit); β) Orthittypus mit La bis Nd und schwächerer Vertretung des Sm und Gd, am stärksten basisch (Bastnäsit, Orthite, Cerit, Törnebohmit und die Silikate der Nephelinsyenitpegmatitgänge mit verhältnismäßig viel La, wie Eukolit, Freyalith, Melanocerit, Mosandrit, Tritomit. In (b, 2.) sind noch recht merkliche Mengen Ceriterden vorhanden. Die zunehmende Differenzierung äußert sich meist nur in der Verschiebung eines flachen Maximums gegen höhere Ordnungszahlen, bis schließlich Yb das herrschende Element wird (Thortveitit, Albit). Zu (b, 2.) gehören: α) Typus der Ytter-Gadolinite, des Thalenits und der Tantalate, Niobate und Titanniobate, mit einem ziemlich flachen Maximum bei Dy (Thalenit, viele Gadolinite, Bröggerit, Fergusonit mit Sipylit, Samarskit, Euxenit, Polykras, Blomstrandin, Yttrotitanit von Buø); β) Typus des Thortveitits, mit Maximum bei Yb und schwächster Basizität (Thortveitit, Alvit, weniger ausgesprochen Yttrotitanit von Saetersdalen); γ) Typus des Xenotims, in dem die Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl als Gd (64) stark zurücktreten, meist Maximum bei Dy-Er. Hellandit dürfte zwischen β) und γ) vermitteln. Allgemein sind die Gruppen und die Untertypen durch alle Übergänge miteinander verbunden.

GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (37). Mengenverhältnisse der Elemente in den einzelnen Typen nach GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (41):

Gruppe u.	Elemente (Gesamtmenge etwa 110)														
Typus	La	Ce	Pr	Nd	El. 61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
a, 1.	9	40	6	24	0	8	0	8	1	6	1?	4	0	2?	1?
a, 2.	4	20	5	20	0	10	0	15	2	10	2?	10	0-1?	7	2?
b, 1, α(β).	12	50	8	24	0	7	0	4	0	~2					
b, 2, α.	0.5	3	1	6	0	10	0	13	2	32	4?	20	2	13	3
b, 2, β.	2	8	4	6	0	6	0	4	2?	4	1?	4	2?	60	8
b, 2, γ.				2		4	0	15	3	18	5?	28	3?	28	6

In den Mineralien der Ytteriterden [b, 2.] ist das Mengenverhältnis der Summe Eu—Cp (At.-Gew. 165): Y = 13 % bei Thalenit, 50 % in manchen Samarskiten, meist und im Durchschnitt 25 %, sodaß die At. des Y etwa dreimal häufiger als Σ Eu-Cp sind. Eu : Sm ist jedenfalls $< 1:8$ und Eu : Gd $< 1:16$, wahrscheinlich Eu = $^1/_{64}$ bis $^1/_{32}$ Gd, wesentlich seltener als Tb. Im Durchschnitt ist Tb : Gd = 1 : 6, Tb : Dy = 1 : 8, Ho ist häufiger als Eu; Ho : Dy $< 1:4$, Ho : Er $< 1:2$, sehr wahrscheinlich $> 1:8$. Obere Grenze für Tu ist Tu : Er $< 1:4$; Tu : Yb $< 1:4$, sehr wahrscheinlich nahe 1 : 8. Cp : Yb $< 1:2$, höchst wahrscheinlich $> 1:8$. GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN (45). Manche seltene Elemente finden sich in der Natur ausschließlich in starker Verd. („Dispersität" nach VERNADSKY.) Ein solches Verbergen (Camouflage, Tarnung) in überwiegenden Mengen häufigerer Atomarten tritt ein, wenn die kristallochem. Eigenschaften beider Elemente sehr ähnlich sind (wie bei Sc^{III} und Zr^{IV}) und außerdem bei gleicher Valenz das chem. Verhalten Ähnlichkeiten aufweist. So kann nach Unterss. mit BARTH ein Teil des Eu, wahrscheinlich zweiwertig, durch Sr camoufliert sein. GOLDSCHMIDT (IX, 48).

Zu S. 347, Z. 6 v. u. — Kurze Betrachtungen über V., Geschichte, Charakter usw. bei A. DAMIENS (*Bull. Sci. Pharmacol.* **29**, (1922) 449); J. MISSENDEN (*Chem. N.* **126**, (1923) 51).

Zu S. 347, Schluß. — Die meisten radioaktive Elemente enthaltenden Mineralien weisen auch seltene Erdmetalle auf. F. M. JAEGER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **33**, (1914) 345).

Auf S. 348/9 füge in die Tabelle entsprechend ein:

Aeschynit. — Aus Hitterö, mit 41.30 % ThO_2 + $(La,Ce,Y...)_2O_3$. W. BR. HICKS (*Thesis, Philadelphia* **1911**, 20; *J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1492).

Allanit. — Aus den Pegmatiten der Gneise von Ontario und Quebec, reich an seltenen Erden. T. L. WALKER u. A. L. PARSONS (*Univ. Toronto Stud. Geol. Serie*, Nr. **16**, (1923) 29; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, II, 355).

Alvit. — S. a. S. 765. — 0.78 $(Ce,Y)_2O_3$. BEDR-CHAN (306). Von Kragerö mit (nach den Mengen geordnet) Zr, Hf, Fe, Mn, Ad, Y, Th (wenig), vielleicht Spuren Ce und W. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Norsk geol.* **7**, (1923) 61).

Apatit. — S. a. S. 349 (letzten Absatz), 354, 376. — Vom Baikal und Ural bis 1 %, aus Canada 0.27 bis 2.27 %, aus Chibing (russ. Lappland) 0.84 bis 3.18 %. J. STARVUKEVIČ-BORNEMANN (*Compt. rend. Acad. Russ.* **1924**, 39; *Z. Kryst.* **62**, (1925) 170). — Grüner Fluorapatit aus Latium mit 5.21 (5.17) %. I. BELLUCCI u. L. GRAZZI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) II, 239).

Baddeleyit. — Aus Ceylon, D. 5.29, mit 0.04 %. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1920**, 267).

Blomstrandin. — Aus den Pegmatiten bei Donkerhuk (Südwestafrika). E. BEUNING (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 456).

Columbit. — Aus Lyndoch Township, Renfrew-Co., Ont., mit 2 %, L. GOODWIN u. W. G. MILLER (*J. Fed. Canada Min. Inst.* **3**, (1898) 151; *Rep. Bur. Min. Toronto* **7**, (1898) 234; *Bull soc. franç. minér.* **23**, (1900) 226); D. 5.431, mit 0.82 %. T. L. WALKER u. A. L. PARSONS (*Univ. Toronto Stud., Geol. Ser.* **1923**, Nr. **16**, 29 [1]; *Z. Kryst.* **61**, (1925) 353).

Davidit. — S. unter Ce, Fe, Ti. — Vom Radium Hill Code bei Clary. Mit 8.3 % (hauptsächlich Ce; spektroskopisch La, Di, Er, Y, Sc). W. T. CROOKE (*Trans. Roy. Soc. Australia* **40**, (1916) 267; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, II, 36).

Ellworthit. — Helle (dunkle) Art von Monteagle Township, Hastings Co., nach E. W. TODD mit 0.21(—) % R_2O_3. WALKER u. PARSONS (I, 13; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 278).

Fluorapatit. — S. Apatit.

Hagatalit. — Näheres unter Er, Y, Ta, Nb, Zr. — Aus Hagato, Prov. Iyo, eine Abart des Zirkons, mit 13.1 %. K. KIMURA (*Japan. J. Chem.* **2**, (1925) 81).

Ishikawait. — Siehe S. 948. — Aus Ishikawa, Prov. Iwaki, D. 6.4, mit 8.40 %, Y. SHIBATA u. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 166).

Malakon. — Von Hitterö mit Zr, Hf, Fe, Mn, Y, W (Spuren). GOLDSCHMIDT u. THOMASSEN. Der von Madagaskar enthält wenig seltene Erden, besonders der Ytteritgruppe. M. MARQUIS, P. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **180**, (1925) 1377).

Mendelejewit. — Siehe S. 909. — Aus Sludjamka, mit kleinen Mengen. VERNADSKY.

Monazitsand. — Aus Brasilien, gut aufbereitet mit etwa 5 % ThO_2 enthält ungefähr 60 % seltene Erden (ferner 25 bis 28 % P_2O_5, außerdem Fe, Al, Mn, Ca, Ti, Zr und SiO_2). R. J. MEYER u. M. SPETER (*Chem. Ztg.* **34**, (1910) 307).

Naëgit. — S. a. S. 766. — 6.68 %. SHIBATA u. KIMURA.

Oyamalit. — Näheres unter Er, Y, Zr, Si, P. — Aus Oyama, Prov. Iyo, Abart des Zirkons, mit 17.7 %. KIMURA.

Pechblende. — S. a. Uranpecherz. — Aus Joachimsthal, D. 7.15 bis 7.41, mit 0.43 u. 0.52 %. A. BECKER u. P. JANNASCH (*Jahrb. Rad.* **12**, (1915) 1).

Pisekit. — Wohl mit Monazit isomorph oder Pseudomorphosen danach. — Aus Pisek, Böhmen, D. 4.032. Seltene Erden mit viel Y und Th. A. KREJČÍ (*Časopis Min. Geol. Prague* **1**, (1923) 2; *Miner. Mag.* **20**, (1924) 335; *Fortschr. Miner.* **10**, (1925) 109).

Pseudowavellit. — Ca-Al-Phosphat. — Aus Nitzelbach bei Auerbach (Oberpfalz) mit 2 bis 3 % (Er_2O_3,Y_2O_3 und anscheinend wenig Ceritoxyden). H. LAUBMANN (*Geognost Jahresh.* **35**, (1922) 193; *N. Jahrb. Miner.* **1925**, I, 513); F. HENRICH mit G. HILLER (*Ber.* **55**, (1922) 3016).

Pyromorphit. — $Pb_5Cl(PO_4)_3$. — Von Lead Hills, mit Spuren Ce, La, Nd, Y, Eu, Gd, Dy, Er, wahrscheinlich auch Yb und Ho. G. CAROBBI (*Rend. Accad. Napoli* [3] **32**, (1926) 54).

Ramsayit. — $Na_2O,2TiO_2,2SiO_2$. — Aus den Khibinsky und Lowozersky Tundras, Russ. Lappland, D. 3.43, 0.32 R_2O_3. E. E. KOSTYLEVA (*Compt. rend. Acad. Sci. Russ.* **1923**, 55; *N. Jahrb. Miner.* **1925**, I, 19).

Rinkolit. — Fl-haltiges Titanatsilikat. — Aus der Chibinsk-Tundra. Gelb, mikrokristsch. $D._4^{17.5}$ 3.40. Schm. vor dem Lötrohr. Ll. in Säuren. Gef. 6.7 % Na_2O, 3.3 SrO, 24.7 CaO, 18 R_2O_3, 0.35 ZrO_2. 6 Fl, 27.6 SiO_2, 11.15 TiO_2. E. BONSTEDT (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1926**, 1181).

Samarskit. — Aus Ishikawa, Prov. Iwaki, mit 17.34 %. SHIBATA u. KIMURA.

Thortveitit. — Näheres unter (Y), Sc, Si. — Von Befanamo bei Ankazobé (Madagaskar mit Sc (vorherrschend), Y, Neo-Yb. DE GRAMONT bei A. LACROIX (*Compt. rend.* **171**, (1920) 421).

Unbekanntes Mineral. — Aus Espirito Santo, Brasilien, Hauptbestandteil mit D. 4.511, enthält 30.0 % seltene Erden, 39.5 $(Nb,Ta)_2O_5$, 20.0 TiO_2; außerdem 3.0 Fe_2O_3, 1.0 ZrO_2, 3.2 H_2O, 3.3 Unl. J. M. DE PADUA E CASTRO (*Rev. Chim.* **6**, 365; *J. Chem. Soc.* **100**, II, 735; *Chem. Abstr.* **1912**, 1116).

Xenotim. — Aus Idaho (wahrscheinlich?), D. 4.685, 58.60 % $(Ce,Y)_2O_3$; D. 4.615, 57.86; D. 4.545, 59.70. G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **42**, (1904) 9; *Z. Kryst.* **43**, (1907), 68). — Verwandtes Mineral aus einem Apatitgestein bei Ara Buru, in der Nähe von Dhalbhumgarh (Indien). Braune, harzglänzende Prismen. Rhombisch symmetrisch. D. 4.55; Härte 4 bis 5. Lichtbrechung praktisch gleich der des Apatits; Doppelbrechung stark, ähnlich dem Monazit. Mit 61.32 % R_2O_3, 30.07 P_2O_5. G. H. TIPPER (*Rec. Geol. Surv. India* **51**, (1920) 31; *Z. Kryst.* **62**, (1925) 557).

Zirkoniummineralien. — S. a. S. 57, 58, 765. — Enthalten Ytteritmetalle, um so mehr, je größer der Gehalt an Hf wird. E. u. G. URBAIN (*Compt. rend.* **178**, (1924) 265). Zirkit (brasilianischer Baddeleyit [unreines ZrO_2]) enthält Ceritoxyde in kleiner Menge. J. G. THOMSON (*J. Phys. Chem.* **26**, (1922) 812).

Auf S. 349 ist in den letzten, auf S. 350 in den 1. Absatz alphabetisch einzufügen: — Chlorophan, s. Flußspat. — Crandallit. ($2CaO,4Al_2O_3,2P_2O_5 10H_2O$.) Spuren seltener Erden. W. T. SCHALLER (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **43**, (1917) 69). — Erde von Capri, spektroskopisch nachweisbar La, Ce, Nd, Y, Yb, Zr. C. PORLEZZA u. A. DONATI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) I, 232; *Ann. Chim. appl.* **16**, (1926) 457). — Flußspat kann seltene Erden (Y, Yb) aufweisen. G. F. KUNZ u. CH. BASKERVILLE (*Chem. N.* **89**, (1904) 2). Der verschiedener Herkunft (auch Abart Chlorophan) enthält Pr, Gd, Tb, Dy, Sm. G. URBAIN u. C. SCAL (*Compt. rend.* **144**, (1907) 30); G. URBAIN (*Ann. Chim. Phys.* [8] **18**, (1909) 360). Aus rotem aus der Blue-John-Grube gehen in sd. HCl oder HNO_3 seltene Erden. C. ST. GARNETT (*J. Chem. Soc.* **117**, (1920) 620). — Granit von Castel d'Oria, spektroskopisch nachweisbar Sc, Y, Yb. PORLEZZA u. DONATI. — Lava des Stromboli, spektroskopisch Sc, (Y), Yb. PORLEZZA u. DONATI. — Magnesit, der mit Monazit innig verwachsen ist, von Bom Jesus dos Meiras, Bahia, 0.45% seltene Erden. J. UHLIG (*C.-B. Miner.* **1915**, 38). — Olary-Erz (Südaustralien). S. RADCLIFF (*Chem. N.* **111**, (1915) 59). [DAVID(?)]. — Scheelite enthalten ständig seltene Erden in wechselnden Mengen (Phosphoreszenzspektrum des aus ihnen abgeschiedenen CaO), namentlich Dy, Sm, Tb, auch Eu, Er, Pr, Nd. CH. DE ROHDEN (*Compt. rend.* **159**, (1914) 318; *Ann. Chim.* [9] **3**, (1915) 358). In vielen sind seltene Erden. EBERHARDT (*Ber. Berl. Akad.* **38**, (1875) 351). Aus Traversalla, Jumilla, Meymac, mit La, Ce und Di in Spuren. A. COSSA (*Compt. rend.* **87**, (1878) 377). [S. a. Cerit- und Ytteritgruppe.] — Sphen des bielleser Syenits enthält bis 2.30% Y + Ce. A. COSSA (*Atti dei Linc.* [3] **7**, 34; *Ber.* **16**, (1883) 782). — Thon. J. R STROHECKER (*Arch. Pharm.* [3] **25**, (1887) 775). — Tuff. In dem von Fiuggi La, Ce, Nd, Y, Yb, Zr spektroskopisch nachweisbar. C. PORLEZZA u. A. DONATI (*Ann. Chim. appl.* **16**, (1926) 457). — Vesbit, gelbe Kruste in vesuvischen Laven (basisches Bleikupfervanadat), spektroskopisch La, Ce, Nd, Y, Dy(?), Er nachzuweisen. F. ZAMBONINI u. G. CAROBBI (*Atti Napoli* [II A] **17**, (1926) Nr. 10). — Vulkanische Eruptionen s. Laven.

Zu S. 350, Ende des 1. Absatzes. — Mineral-(Nitrat)-W. von Ericeira (nördlich von Lissabon) hat Ce in deutlichen Spuren. CH. LEPIERRE (*Compt. rend.* **173**, (1921) 783; *Compt. rend. Soc. Biol.* **85**, (1921) 777). — Im Meteoriten (in dessen Holosiderit) von Ponte di Lima (Minho, Portugal) Ce spektrographisch nachgewiesen. A. PEREIRA-FORJAZ (*Compt. rend.* **173**, (1921) 1170). — Die Färbung vieler Mineralien hängt wesentlich von dem Gehalt an seltenen Erden ab, E. WEINSCHENK (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 375); nicht oder unwesentlich. W. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 403).

Zu S. 350, Z 4 im 2. Absatz. — *Germanium* ist im Samarskit nicht vorhanden. L. M. DENNIS u. J. PAPISH (*Chem. N.* **123**, (1921) 202).

Zu S. 350, Ende des 2. Absatzes. — *Hafnium*, das dem Th in seinen Eigenschaften ähneln muß, kann in den seltenen Erden vorkommen, weil auch Th^{IV} und Ce^{III} isomorph, wenn auch nur schwach, sind. F. ZAMBONINI (*Compt. rend.* **176**, (1923) 1475).

Zu S. 352, Z. 22 v. u. — 100 g Davidit [S. 957] vom Radium Hill Code bei Olary geben etwa 15 ccm *Helium* ab. CROOKE.

b) *Ceritgruppe.* — Zu S. 353, Z. 2 im 3. Absatz. — Aufbereitungsprodd. zinnführender Sande von Kelantan (Vereinigte Malaienstaaten) enthielten 5.15, 8.37, 1.55, 1.10% $(Ce, \ldots)_2O_3$; solche aus der Nähe von Kulim, S. Kedah [wohl der 41% betragende Monazitanteil] 27.41% $(Ce, \ldots)_2O_3$. (*Bull. Imp. Inst.* **11**, 243; *J. Soc. Chem. Ind.* **32**, (1913) 793). Radioaktives Bleimineral aus einer h. Quelle von Hokuto (Formosa) weist Ce und La auf. TH. W. RICHARDS u. J. SAMESHIMA (*J. Am. Chem. Soc.* **42**, (1920) 928).

Zu S. 353, Z. 4 v. u. im 3. Absatz. — Edelsteinsand von Tooloom (Neu-Süd-Wales), fein mit 6.20% Ce-, 4.30 La-Di-Oxyden, grob mit 1.16 Ce-Oxyden. J. C. H. MINGAYE (*Rec. Geol. Surv. N. S. Wales* **6**, (1898) 116; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 300).

Zu S. 353, Ende des 3. Absatzes. — Ce, La, Di im normalen Menschenharn. C. SCHIAPARELLI u. G. PERONI (*Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 390).

Die Tabelle auf S. 353 bis 369 ist durch folgendes zu ergänzen:

Allanit. — Aus Ishikawa, Prov. Iwaki, D. 4.40, 3.87% Ce_2O_3. 8.19 anderes, meist La_2O_3 und Nd_2O_3 K. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1925) 73). — Norfolk, Virginia, D. 4.32, 1.03 La_2O_3, 33.76 Ce_2O_3, 16.34 Di_2O_3. W. T. PAGE bei J. W. MALLET (*Chem. N.* **46**, (1882) 195).

Ambatoarinit. — Näheres unter Di, Ce, La, Sr, C. — Aus Ambatoarina (Madagaskar), 34.1 Ce_2O_3 + 22.7 $(La,Di)_2O_3$. A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 270).

Ampangabeit. — Aus Madagaskar, D. 3.36 (4.39, 4.45), 0.67% Ceriterden. G. TSCHERNIK (*Bull. soc. franç. minér.* **49**, (1926) 127).

Ankylit. — Aus Khibinsky Tundren, D. 3.82, 47.27% $(Ce,...)_2O_3$. G. P. TSCHERNIK (*Bull. Acad. sci. Russ.* **1923**, 81; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 290).

Apatit. — In dem aus Biella ist spektroskopisch Pr nachzuweisen. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **40**, (1905) 223). — Zu Schluß anfügen: S. a. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* **45/46**, (1915) 3); auch bei I. BELLUCCI u. L. GRASSI (*Gazz. chim. ital.* **49**, (1919) II, 243). Der Ce-Gehalt läßt sich in gewissen Fällen durch Einschluß von Monazit (Kryptolith) erklären. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 230).

Augit. — Des Rockallits (Hebriden) mit 0.84% Ce_2O_3. H. S. WASHINGTON (*Quart. J. Geol. Soc.* **70**, (1914) 294; *Z. Kryst.* **56**, (1921/22) 457).

Bazzit. — S. Scandiumsilikat in VI, 2.

Blomstrandin. — Aus Wolhynien (nicht homogen), 1.72 $(Ce,...)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1922**, 495).

Cereukolit. — Näheres unter Di, Ce La, Zr. — Aus Ampasibitika, D. 2.97, 22.5% $(La,Ce,Di)_2O_3$. PISANI bei LACROIX (*Compt. rend.* **161**, (1915) 253).

Dysanalit. — In dem von Badloch und Schelingen sind spektroskopisch La und Ce nachweisbar. G. MEYER (*Ber. Ges. Freiburg* **20**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, I, 184). — Abart aus der Uva-Provinz (Ceylon), 8.80 Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 41).

Ellsworthit. — S. a. S. 946. — Aus Haliburon Co., Ont., Kristalle, D.[18.9] 3.705, 1.49. Ceriterden. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **12**, (1927) 48).

Eukolit. — Näheres auch unter Di, Ce, La, Zr, Si. — Aus Ampasibitika (Nordwest-Madagaskar), D. 2.97, 22.5% $(La,Ce,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér* **38**, (1915) 281; *Compt. rend.* **161**, (1915) 253). — S. a. Cereukolit.

Euxenit. — Aus — Ambolotara, D. 4.895, 2.44 $(La,Ce,Di)_2O_3$ [wie bei D. 4.862. S. 357]. A. LACROIX (*Bull. soc franç. minér.* **35**, (1912) 91). — Pomba (Minas Geraes), 0.46 Ce_2O_3. T. H. LEE (*Rev. Soc. Brasil. Sc.* **1917**, 31; *Am. J. sci. (Sill.)* [4] **47**, (1919) 130). — South Sherbrooke Township, Ont., D. 4.99, 0.62 $(La,Ce,...)_2O_3$. W. G. MILLER u. C. W. KNIGHT (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **44**, (1917) 243). — Wolihynien (nicht homogen), 2.7% $(Ce,...)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1922**, 495).

Euxenit-Polykras. — Aus Mattawan Township, Bezirk Nipissing, Ont., D.[21.1] 4.918, 0.20% $(La,Ce,Di)_2O_3$. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **11**, (1926) 329).

Fasibitikite. — Diese Gesteine von Ampasibitika (Madagaskar) enthalten nach PISANI 0.40 bis 1.30% Ce_2O_3. A. LACROIX (*Compt rend.* **161**, (1915) 253).

Fergusonit. — Aus — Madagaskar, Kitsamby, D. 4.98, 4.06 $(La,Ce,Di)_2O_3$. F. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 130). — Naëgi, Provinz Mino, D. 5.8, 1.99 $(La,Nd)_2O_3$, 1.26 CeO_2. Y. SHIBATA u. K. KIMURA (*Jap. J. Chem.* **2**, (1923) 13; *N. Jahrb. Miner.* **1924**, I, 165). — Ratnapura-Bezirk (dem Ceylon'schen Grant), mit 2.28 $(Ce,...)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1915**, 127). — Takayama (Prov. Mino, Japan), D. 4.3, 5.69 CeO_2. T. TAMURA bei T. WADA (*Mineralien Japans, Tokio* **1904**; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 288). — Ural, D. 5.78, 4.16% $(Ce,...)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1921**, 419).

Gadolinit. — Aus — Lövböle (Kimito, Finnland) 2.82. E. H. KRANCK (*Acta Acad. Aboensis* **3**, (1924); *C.-B.* **1925**, I, 2299). — Radautal, D.[15] 4.298, 5.49 $(La,Pr,Nd)_2O_3$, 6.33 Ce_2O_3. J. FROMME (*C.-B. Miner.* **1917**, 305).

Hattchettolith. — S. a. S. 945. — Aus Monteagle Township, D. 4.509 (4.417), 0.12 (0.50)% Ceriterden. WALKER u. PARSONS.

Kalkowskyn. — Im wesentlichen Eisen(3)-silikat. — Aus Serra do Itacolumy (Minas Geraes), D. 4.01, 2.66 $(Ce,...)_2O_3$. E. RIMANN (*C.-B. Miner.* [A] **1925**, 18).

Knopit. — Aus Sibirien, 32.75 Ce_2O_3. G. P. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **2**, (1908) 75; *Z. Kryst.* **50**, (1912) 67).

Koppit. — In dem von Badloch und Schelingen sind spektroskopisch La und Ce nachweisbar. G. MEYER (*Ber. Ges. Freiburg* **20**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1916**, I, 184).

Loparit. — Näheres unter Di, Ce, La, Ti. — Aus Imandra, D.[15] 4.78, 14.18 % $(La,Di)_2O_3$, 18.99 Ce_2O_3. J. KOUSNETZOW (*Bull. Com. Géol.* **44**, (1925) 663; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1927**, I, 166).

Lovtchorrit. — Näheres unter Di, Ce, La, Si. — Aus Chibinsk-Tundra, 5.1 $(La,Di)_2O_3$, 8.8 CeO_2. E. BONSTEDT (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1926**, 1181).

Loranskit. — Hierher ist vielleicht auch der Wiikit von CROOKES [S. 368] zu rechnen.

Lyndochit. — Ein Niobat. — Näheres unter Er, Y, Di, Ce, La, Nb. — Aus Lyndoch Township, Renfrow Co., Ont., D.[18] 4.91, 4.34 % Ceritoxyde. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **12**, (1927) 212).

Malakon. — S. a. unter Zr und Si [S. 766].

Monazit. — Aus — Ambatvarina (Madagaskar), D. 5.25, 39.51 $Ce_2O_3 + 27.80\ (La,Di)_2O_3$. PISANI bei A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 267; *Compt. rend.* **160**, (1915) 724). — Bentota, Ceylon, 29.91 % $(Ce,...)_2O_3$. (*Bull. Imp. Inst.* **14**, (1916) 321; *J. Soc. Chem. Ind.* **36**, (1917) 88). — Blatherarm Creek. Die Quelle auf S. 361 muß heißen: (*Rec. Austr. Mus.* **5**, (1904) 258; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 391). — Bom Jesus dos Meiras, Bahia (Brasilien), D. 5.162, 39.92 % $(La,Pr,Nd)_2O_3$, 26.06 Ce_2O_3. J. UHLIG (*C.-B. Miner.* **1915**, 38). — Ishikawa, Provinz Iwaki, D. 5.17, 31.27 % $(La,Nd)_2O_3$, 21.08 Ce_2O_3. SHIBATA u. KIMURA. — Pahang, aus einem Zinnerz-Ilmenit-Gemenge geschieden, 32.72 $(La,Di)_2O_3$, 25.46 Ce_2O_3. (*Selangor Governm. Gaz.*, 14. 9. **1906**; *Nachr. Handel Ind.* **1907**, Nr. **4**, 4).

Monazitsand. — Aus — Espirito Santo, Bahia, 62.12, 61.40 $(La,Ce,Di)_2O_3$. C. R. HENNINGS (*Z. angew. Chem.* **33**, (1920) 218). — Travancore, 28.00 (—) La_2O_3, 31.90 (61.11) Ce_2O_3. HENNINGS.

Naëgit. — Näheres unter Ta, Nb, Th, U, Si [Nachtrag]. — Aus Naëgi (Zinnwaschplatz) bei Takayama, Provinz Mino, D. 4.09, 1.59 % CeO_2. Ts. WADA (*Minerals Japan*, Tokio **1904**, 49; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 281).

Orthit. — Aus — Ambatofotsikely, D. 3.38, 8.31 % La_2O_3, 8.09 Ce_2O_3. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [6] **3**, (1926) 206). — Radautal, D.[20] 3.784, 21.56 % $(La,Ce,Di)_2O_3$. O. LUEDECKE (*Die Minerale des Harzes*, Berlin **1896**; *Z. Kryst.* **29**, (1898) 188).

Parisit. — Aus Narsarsuk als *Synchysit* zu bezeichnen [wie in der Tabelle geschehen].

Piemontit. — In der Literaturangabe lies **45** statt **46**.

Rokallit. — Von Insel Rokall (zwischen Irland und Island), 0.37 Ce_2O_3, A. LACROIX (*Compt. rend.* **161**, (1915) 253); nach GRAMONT Y außerdem. A. LACROIX (*Compt. rend.* **173**, (1921) 267).

Samarskit. — Aus — Ilmengebirge, 4.24 % $(Ce,...)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1921**, 439). — Wolhynien (nicht homogen), 1.4 % $(Ce,...)_2O_3$. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1922**, 495).

Scheelit. — Aus Traversella mit 0.05 % La_2O_3, Nd_2O_3, Pr_4O_7, 0.03 Ce_2O_3, G. CAROBBI (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 59; *Atti dei Linc.* [5] **32**, (1924) I, 73); bis zu 0.2 % $(La,Ce,Di)_2O_3$. Ebensolcher künstlicher läßt sich darstellen. COSSA. Die B. von Mischkristallen wurde nicht bewiesen. F. ZAMBONINI (*Z. Kryst.* **58**, (1923) 230).

Sipylitähnliches Mineral. — Von einer Insel im Norden Norwegens, mit 3.57 % Ceritoxyden. H. P. CORLISS bei C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1336).

Steenstrupin. — Aus Kangerdluarsuk. Die Angaben schon bei J. LORENZEN (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 10).

Thorianit. — Aus Ambatomainty bei Betroka (Madagaskar), D. 9.33, nach PISANI 0.40 % Ce_2O_3. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **37**, (1914) 176 [I]).

Thorotungstit. — Im wesentlichen Thoriumwolframat. — Aus Pulai, Ver. Malaien-Staaten, D. 5.55, 1.77 % seltene Erden, meist Ce_2O_3. J. B. SCRIVENOR u. J. C. SHENTON (*Am. J. sci. (Sill.)* [5] **13**, (1927) 487).

Titanit. — Aus (wahrscheinlich) Ambalavaokely (Madagaskar), mit 0.40 % Ce_2O_3. LACROIX.

Toddit. — Aus dem Sudbury-Bezirk, Ont., $D.^{14.8}$ 5.041, 0.76 % Ceritoxyde. H. V. ELLSWORTH (*Am. Miner.* **11**, (1926) 332).

Törnebohmit. — Näheres unter Di, Ce, La, Si, Al. — Aus Bastnäs, D. 4.94, mit 27.52 % Ce_2O_3, 34.85 $(La,Di)_2O_3$. R. MAUZELIUS bei P. GEIJER (*Sver. Geol. Undersökn. Årsbok* **14**, (1920) Nr **6**; *N. Jahrb. Miner.* **1922**, I, 304; *Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 635).

Tschewkinit. — Aus — dem Ilmengebirge (Ural), 22.70 $(La,...)_2O_3$, 18.58 Ce_2O_3, L. KAUFMAN (*Bull. Acad. Pétersb.* [6] **1924**, 315); D. 4.68, 33.35 % $(La,Ce,Di)_2O_3$, wovon 15 La_2O_3, 75 Ce_2O_3, 10 Pr_2O_3, 10 Nd_2O_3. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 41; *Z. Kryst.* **53**, (1921/2) 634). — Sabaragamuwa-Provinz (Ceylon), D. 4.68, 33.35 % Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1913**, 365).

Uranpecherz. — Aus Parry Sound, Ont., 0.98. H. V. ELLSWORTH (*Can. Dept. Mines, Geol. Surv., Summary Rep.* **1921**, Part. D., 51; *Z. Kryst.* **60**, (1924) 146).

Wiikit. — S. a. Loranskit. — Wiikit als Gattungsname für beide zu empfehlen. L. H. BORGSTRÖM (*Geol. Fören.* **32**, (1911) 1525).

Yttrocerit. — Aus Khibinsky Tundern, mit 9.94 % Ce_2O_3. G. P. TSCHERNIK (*Bull. Acad. sci. Russ.* **1923**, 81; *N. Jahrb. Miner.* [A] **1925**, II, 290).

Yttrofluorit. — Von Hundholmen bei Ofoten, Norw., D. 3.319, 0.95 % $CeFl_3$ [wohl auch La, Di]. F. ZAMBONINI (*Riv. Miner.* **45**, 1; *Bull. soc. franç. minér.* **38**, (1915) 248; *Z. Kryst.* **56**, (1921/2) 219).

Zirkelit-Varietät. — Sabaragamuwa-Provinz (Ceylon), 17.03 % Ce_2O_3. G. TSCHERNIK (*Bull. Acad. Pétersb.* **1914**, 103).

Zirkon. — Sehr veränderter eisenreicher aus Königshain (Oberlausitz) enthält eine Spur CeO_2. G. WOITSCHACH (*Abh. naturf. Ges. Görlitz* **17**, 141; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 87). — [S. a. S. 765.]

c) *Ytteritgruppe.* — Zu S. 369, Z. 3 v. u. im 3. Absatz v. u. — Ein schwarzes grobes Aufbereitungsprodukt von Wolframerz aus Kinta, Perah (Vereinigte Malaien-Staaten) enthielt 0.56 % $(Y_2,...)_2O_3$. (*Bull. Imp. Inst.* **11**, 243; *J. Soc. Chem. Ind.* **32**, (1913) 793).

Zu S. 369, Z. 2 v. u. im 3. Absatz v. u. — In Calcium-Mineralien ist nicht wenig Y „camoufliert" [vgl. S. 956], weil die Ionenradien dieselben für Ca und Y sind (1.06 Å). V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 89).

Die Tabelle auf S. 370 bis S. 376 ist durch folgendes zu ergänzen:

Ampangabeit. — Aus Madagaskar, 4.71 Ytteritoxyde. TSCHERNIK.

Ankylit. — Aus Khibinsky Tundern, D. 3.82, mit 0.74 % Y_2O_3. TSCHERNIK.

Biotit. — Im umgewandelten des Pegmatits von Ytterby 1.54 % Y_2O_3. I. NORDENSKIÖLD (*Bull. Geol. Inst. Ups.* **9**, (1910) 183; *Z. Kryst.* **53**, (1914) 407).

Blomstrandin. — Aus Wolhynien, 28.7 % $(Y,...)_2O_3$. TSCHERNIK.

Brannerit. — Im wesentlichen Uranotitanouranyltitanat. — Aus den Goldseifen nahe Kelly Gulch, Stanley Basin, Mittel-Idaho, D. 4.50 bis 5.43, 3.9 % $(Y_2,...)_2O_3$. WELLS bei F. L. HESS u. R. C. WELLS (*J. Franklin Inst.* **189**, (1920) II, 225).

Ellsworthit. — Aus Haliburon Co., 0.12 % Ytteritoxyde. ELLSWORTH.

Euxenit. — Aus — Espirito Santo, 23.12 $(Y,Er)_2O_3$. LEE. — Karra akungnak. Lies: bei BÖGGILD (*Z. Kryst.* **43**, (1907) 633). — Pomba, 23.08 $(Y,Er)_2O_3$. LEE. — South Sherbrooke Township, 25.64 $(Y,Er)_2O_3$. MILLER u. KNIGHT. — Wolhynien, 31.45 % $(Y,...)_2O_3$. TSCHERNIK.

Euxenit-Polykras. — Aus Mattawan Township, 28.07 $(Y,Er)_2O_3$. ELLSWORTH.

Fergusonit. — Aus — Madagaskar, Kitsamby, 27.54 % $(Y,Er)_2O_3$. PISANI bei LACROIX. — Naëgi, 37.64 $(Y,...)_2O_3$. SHIBATA u. KIMURA. — Ratnapura-Bezirk, 34.72. TSCHERNIK. — Takayama, 35.60 $(Y,Er)_2O_3$. TAMURA. — Ural, 36.47 % $(Y,...)_2O_3$. TSCHERNIK.

Gadolinit. — Aus — Lövböle 46.71. KRANCK. — Radautal, 35.86 Y_2O_3. FROMME.

Hatchettolith. — Aus Monteagle Co., D. 4.509 (4.417), 0.62 (0.62) Ytteritoxyde. WALKER u. PARSONS.

Loparit. — Aus Imandra, 1.54 Y_2O_3. KOUSNETZOW.

Lyndochit. — Aus Lyndoch Township, 18.22 Ytteritoxyde. ELLSWORTH.

Monazit. — Aus — Bom Jesus dos Meiras, 2.78 Y_2O_3. UHLIG. — Ishikawa, 3.53 $(Dy,...)_2O_3$. SHIBATA u. KIMURA. — Pahang, 2.80 Y_2O_3.

Monazitsand. — Aus — Espirito Santo, 0.80 (0.70) $(Y,...)_2O_3$. — Travancore 0.46 (0.62). HENNINGS.

Orthit. — Aus Ambatofotsikely, 1.42 Y_2O_3. CAROBBI.

Samarskit. — Aus — Ilmengebirge, 13.24% $(Y,...)_2O_3$. TSCHERNIK. — Wolhynien, 10.4% $(Y,...)_2O_3$. TCHERNIK.

Scheelit. — Aus Traversella, 0.06 $(Y,...)_2O_3$. CAROBBI.

Sipylitähnliches Mineral. — Von einer Insel im Norden Norwegens, 39.91% Ytteritoxyde. CORLISS bei JAMES.

Toddit. — Aus Sudbury-Bezirk, 3.42 $(Y,...)_2O_3$. ELLSWORTH.

Tschewkinit. — Aus — Ilmengebirge, 1.25 Y_2O_3, KAUFMAN; 1.56 $(Y,...)_2O_3$. TSCHERNIK. — Sabaragamuwa-Provinz, 1.56. TSCHERNIK.

Uranpecherz. — Aus Parry Sound, 2.19. ELLSWORTH.

Weinschenkit. — $(Y,Er)PO_4,2H_2O$. — Näheres unter Er, Y, P. — Amberg-Auerbacher Fe-Erzgebiet (bayr. Oberpfalz), mit 52.47% Edelerden, wovon 78.83 Y_2O_3, 21.27 Er_2O_3. F. HENRICH (teilweise mit G. HILLER) (*Ber.* **55**, (1922) 3015, 3020).

Xenotim. — Aus São Paulo (Brasilien), 61.79 $(Y,Er)_2O_3$. E. HUSSAK u. J. REITINGER (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 565).

Yttriumcalciumfluorid. — So nennt GENTH das Mineral, das S. 369 und 376 zu „Yttrocalcit" genommen ist.

Yttrofluorit. — Aus Hundholmen, D. 3.319, mit 10.59% YFl_3; D. 3.405, mit 16.88 (einschließlich Ce [wohl auch Er]). ZAMBONINI.

Zirkelit-Varietät. — Sabaragamuwa-Provinz, 0.22% Y_2O_3. TSCHERNIK.

D. *Geschichtliches.*

Zu S. 377. — Der Stammbaum rührt von R. J. MEYER in R. ABEGG (*Hdbch. anorg. Chem.*) her. Statt „URBACH" lies „URBAIN". Unter „Lutetiu n. Neo-Ytterbium. (URBAIN 1907.)" ist zu setzen: „Cassiopeium. Aldebaranium. (AUER VON WELSBACH 1907, 1908.)".

Zu S. 381, Z. 10 v. o. — Dem ***Keltium*** (Ct) entsprechen im Röntgenspektrum zwei sehr schwache Linien mit der Ordnungszahl 72, während sich für Tu 69 ergibt. A. DAUVILLIER (*Compt. rend.* **174**, 1347; *C.-B.* **1912**, III, 478). Letzteres wurde schon 1914 von MOSELEY festgestellt. Das Ct liegt zwischen Lu (71) und Ta (73) und nimmt die Stelle des von AUER v. WELSBACH Tu II genannten Elements ein. G. URBAIN (*Compt. rend.* **174**, 1349; *C.-B.* **1922**, III, 478). Die von URBAIN herangezogenen Spektrallinien kommen dem Cp(Lu) (Element 71) zu. H. M. HANSEN u. S. WERNER (*Nat.* **111**, 461; *C.-B.* **1923**, I, 1348). Element 71 muß nach der Quantentheorie diamagn. sein, während das vermeintliche Ct (oder vielmehr Hf [s. a. S. 785]) paramagn. ist. D. COSTER u. G. v. HEVESY (*Nat.* **111**, (1923) 462).

Zu S. 381, Z. 15 v. o. — Die löslichen Mg-Nitrate eines schon ziemlich reinen Gd enthalten ein Element Γ, in dessen Spektrum u. a. stark (sonst 1 bis 16) und charakteristisch sind: 3704.3 (10), 3703.2 (11), 3676.7 (12), 3568.4 (10), 3561.7 (12), 3540.2 (11), 3523.4 (10), 3508.5 (12). In der Nähe des Ho gibt ein Element Δ (Zγ von LECOQ DE BOISBAUDRAN) ein an Linien sehr reiches Spektrum mit den stärksten 4212.6 (11), 4195.5 (6), 4187.3 (9), 3978.6 (6), 3945.0 (10), 3595.0 (6), 3550.0 (5), 3531.3 (11). Zwischen Ho und Er liegt vielleicht ein Element Ω mit Strahlen der Wellenlängen 3967.9 und 3930.9, zwischen Er und Yb ein Element Θ mit den sehr starken Linien 4008.2 und 3900.5, die weder zu Er und Yb, noch Tu gehören und an die von Σ-Z_ε erinnern. E. DEMARÇAY (*Compt. rend.* **131**, (1900) 388). — Zwischen Nd und Sm steht ***Element 61***, nach dem X-Strahlen-Spektrum,

H. G. J. MOSELEY (*Phil. Mag.* [6] **26**, (1913) 210; **27**, (1914) 703). nach dem großen Zwischenraum zwischen den Hydrolysekurven der Carbonate, P. H. M. P. BRINTON u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1451), nicht nach dem Abstand der Löslichkeitskurve des $Sm(OH)_3$ oder seiner basischen Salze in NH_4Cl und NH_4NO_3 von der des $Nd(OH)_3$. W. PRANDTL u. J. RAUCHENBERGER (*Z. anorg. Chem.* **120**, (1922) 121). In Di-Verbb. aus Monazit wurde Element 61 (*Florentium*, Fr), nach dem seit 1922 gesucht worden war, von R. BRUNETTI durch die K-Absorptionskante nachgewiesen. L. ROLLA u. L. FERNANDES (*Z. anorg. Chem.* **160**, (1927) 190). Deutliche Anzeichen für sein V. (*Illinium*, Il) ergaben Bromatfraktionen, die an Kristt. der Mg-Doppelnitrate angeschlossen waren. J. A. HARRIS mit B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1589). [Näheres in VI, 2.]

Zu S. 381, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Die Röntgenspektroskopie erweist sich als immer wichtiger. Den magn. Eigenschaften ist erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet worden. Die Isomorphie- und Polymorphiebeziehungen wurden weiter durchforscht. [Literatur bei den entsprechenden Kapiteln dieses Bandes und in VI, 2.] Mit den Isotopen haben sich ASTON [S. 556] und SCHTSCHUKAREW [S. 953] beschäftigt.

E. *Verarbeitung der Mineralien auf Verbindungen.*

a) Aufschließen.

α) **Aufschlußmittel.** — Zu S. 383, Z. 5 v. o. — Schm. mit Silicofluoriden. J. KOERNER (*D. R.-P.* 440274, 21. 11. 1920).

Zu S. 383, Ende des 1. Absatzes. — Aufbereitung Ce, Zr, Th usw. enthaltender Stoffe, die mit C gemengt sind, mit Halogenen oder ihren gasförmigen Verbb., die durch die Elektroden zugeführt werden, im el. Lichtbogen, später mit el. Widerstandserhitzung. G. SIEBERT u. E. KORTEN (*D. R.-P.* 355485, 14. 12. 1920).

β) **Methoden für einzelne Mineralien.** — Auf S. 383 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

Allanit. — Ein Orthit (Silikat). — Man erhitzt in Schalen mit konz HCl, bis die Fl. dunkelbraun wird, gießt die erkaltete syrupöse Lsg. ab, behandelt den Rückstand ebenso (z. B. dreimal je 10 Stdn.), bis er grauweiß ist, verjagt HCl durch Befeuchten mit konz. H_2SO_4 und Erhitzen, trägt in Eiswasser ein und filtriert. L. M. DENNIS u. W. H. MAGEE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 649; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 250).

Cerit. — Zu S. 384, Z. 5 v. o. — Mischt man gleiche Mengen gepulverten Cerits und roher H_2SO_4 in einem glasierten eisernen Kessel innig, erhitzt eine Nacht auf dem Sandbad, bis der Brei fest geworden ist, glüht über einem Koksfeuer unter Rühren mehrere Stunden, bis $Fe_2(SO_4)_3$ zers. ist, löst in der zehnfachen Menge Eiswasser, entfernt die Fremdmetalle mit H_2S, fällt mit Oxalsäure und verglüht, so werden kaum 50% des Cerits als Oxyd erhalten. Eine Wiederholung ergibt noch 10%. R. BAUER (*Beiträge zur Chemie der Ceritmetalle, Dissert., Freiburg* (Bonn) **1884**, 11).

Zu S. 384, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Man schm. im Windofen mit dem gleichen Gew. NaOH und scheidet SiO_2 durch HCl ab. J. H. POLLOK u. A. G. G. LEONARD (*Sci. Proc. Dublin* **11**, 257; *J. Soc. Chem. Ind.* **27** (1908) 832).

Zu S. 384, Ende des 1. Absatzes. — Vollständiger Aufschluß nach dreimaligem Schm.; mit $KHSO_4$ und $KHFl_2$ (9 : 1) nach zweimaligem. ARCHE (914). — Man schließt mit $COCl_2$ auf, wobei die flüchtigen Chloride sich an den kälteren Teilen des App. niederschlagen. Die Rk. beginnt bei etwa 1000° und ist bei 1150° sehr lebhaft. J. BARLOT u. E. CHAUVENET (*Compt. rend.* **157**, (1913) 1154).

Columbit. — Zu S. 384, Z. 2. v. u. — Durch NaOH. Man erhitzt, wobei bald Glühen beginnt, pulvert nach dem Erkalten, schm. 2 Stdn. mit dem doppelten Gew. NaOH, gießt auf ein Eisenblech, zerkleinert die k. Schmelze, läßt mit W. stehen, bis die M. schlammig

aussieht, und erhitzt mit HCl auf dem Wssb. C. JAMES mit H. P. CORLISS (*J. Am. Chem. Soc.* **33**, (1911) 1337).

Euxenit. — Zu S. 385, Z. 2 im 2. Absatz. — Man erhitzt das feine Pulver mit übsch. starker H_2SO_4 in Eisenkesseln vorsichtig bis zum starken Schäumen, nimmt vom Feuer, rührt schnell (heftige Rk.), erhitzt weiter in den Flammengasen (damit H_2SO_4 nicht zu schnell verdampft), stärker, sobald die M., die steigen muß, fest zu werden beginnt, meißelt sie aus dem Kessel, pulvert, schüttelt mit W., bis nichts mehr in Lsg. geht, bringt in mehr W., läßt 12 Stdn. stehen und hebert die Lsg. von den Metallsäuren ab. JAMES mit CORLISS (1335).

Fergusonit. — Zu S. 385, Z. 4 im vorletzten Absatz. — Man kocht mit H_2SO_4, die zur Erhöhung des Sdp. K_2SO_4 enthält, und rührt während des Erhärtens gut um. JAMES mit CORLISS (1336).

Zu S. 385, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Bei Verw. von HFl braucht nicht so fein gepulvert zu sein wie bei Verw. von H_2SO_4. JAMES mit CORLISS.

Gadolinit. — Zu S. 385, Z. 6 v. u. — Aufschließen mit HCl. JAMES mit CORLISS (1337).

Zu S. 386, Z. 2 v. o. — Aufschließen mit $COCl_2$. BARLOT u. CHAUVENET.

Monazit und ***Monazitsand.*** — Zu S. 387, Ende des 1. Absatzes. — $COCl_2$ zum Aufschließen. BARLOT u. CHAUVENET.

Samarskit. — Zu S. 387, Z. 2 im letzten Absatz. — Wie Fergusonit. JAMES mit CORLISS (1336).

Xenotim (Ytterspat). — Zu S. 388, Z. 2 im vorletzten Absatz. — Man trägt unter Rühren das gepulverte Mineral in die sd Lsg. der gleichen Menge NaOH in etwas weniger als dessen halbem Gew. W. ein, bis die M. fest wird, erhitzt auf Dunkelrotglut, kocht die zerkleinerte M. mit W. und filtriert. JAMES mit CORLISS (1337).

Yttrotitanit. — So lies auf S. 388 vor Abschnitt b) und fahre fort: — Man erhitzt das feine Pulver lange mit HCl. JAMES mit CORLISS (1337).

d) Reinigen des rohen Gemisches der Verbindungen der seltenen Erdmetalle.

α) **Entfernung von Zirkonium und Thorium.** — Zu S. 392, Z. 6 im 2. Absatz. — 2ª. $Th(OH)_4$ fällt bei einem Potential gegen die H-Elektrode von 3.6, während die Cerithydroxyde 8 bis 7 erfordern. Es kann daher von diesen leicht durch Basen oder Salze (wie $Zn(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Na_2S_2O_3$) getrennt werden, die der Lsg. ein Potential zwischen 3.6 und 6.7 erteilen. H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **127**, (1925) 2142).

β) **Entfernung auch anderer Verunreinigungen.** — Zu S. 396, Ende des 1. Absatzes. — 5. Kolloide Stoffe werden durch solche mit entgegengesetztem el. Vorzeichen (Eiweiß, Casein, Gummi, Leim) entfernt. C. WEIZMANN u. J. BLUMENFELD (*Engl. P.* 228814, 3. 8. 1923); SPENCER CHAPMAN & MESSEL LTD. u. J. B. LIEBERT (*Engl. P.* 236087, 20. 10. 1924).

F. *Trennung der seltenen Erdmetalle im allgemeinen.*

c) Verfolgen des Fortschreitens der Trennung.

α) *Allgemeines.*

Zu S. 400, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Der Gehalt an La, Ce, Pr und Nd in einem Gemisch läßt sich nach Farbe und Achsenabstand in den NH_4-Doppelnitraten viel besser als spektroskopisch abschätzen. [Weiteres s. S. 581.] G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* 29, (1906) 324).

β) *Die physikalischen Methoden.*

β[1]) *Die Spektren und ihre Beobachtung im allgemeinen.* — Zu S. 401, Ende des vorletzten Absatzes. — Zur schnellen und sichern Prüfung der Unterschiede in den Stärken der Linien photographiert man die Gitter-Spektren der einzelnen Fraktionen einschließlich des Polspektrums auf hoch empfindliche sehr dünne Bromplatten unter sorgfältiger Wahl der Expositionszeit so übereinander, daß bestimmte Bezirke aller Spektren gleichzeitig überblickt und in jedem Spektrum genaue Wellenlängenmessungen vorgenommen werden können. E. AUER v. WELSBACH (*Ber. Wien. Akad.* [IIb] **122**, (1913) 963; *Monatsh.* **34**, (1913) 1721; *Z. anorg. Chem.* **86**, (1914) 65).

β[2]) *Absorptionsspektren.* — Zu S. 402, Z. 3 v. o. — Man muß mit Chlorid-lsgg., die aus stark geglühten Oxyden hergestellt sind, arbeiten, weil die kräftige Absorption des $[NO_3]'$ das Hauptspektrum überdecken kann. G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 1486).

Zu S. 402, Z. 7 v. o. — Eine Zusammenstellung der Absorptionsbanden nach L. F. YNTEMA (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1598) bringen S. A. HARRIS u. B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1593). [Auch bei G. v. HEVESY (*Die selt. Erden, Berlin* **1927**, 39).] [S. a. S. 619.]

Zu S. 402, Ende des 1. Absatzes. — S. a. S. 982.

β[3]) *Emissionsspektren.* — Zu S. 402, Ende des vorletzten Absatzes. — Siehe die Bogenlinien auf S. 619.

β[4]) *Phosphoreszenzspektren.* — Zu S. 402, Z. 2 v. u. — S. dazu S. 624, 625.

β[5]) *Röntgenspektren.* — So lies auf S. 403 nach dem 1. Absatz, wodurch „β[5])“ auf S. 403 zu „β[6])“ wird, und fahre fort: — Sie sind viel einfacher als das optische Spektrum, erfordern aber eine Spannung von mindestens 20000 Volt. Diese genügt im Vakuumspektrographen für die L-Reihe. Der gewöhnliche Spektrograph mit wesentlich höherer Spannung ist für die härtere K-Strahlung verwendbar, die für den Nachweis kleinster Mengen seltener Erden brauchbar ist. Außer der Best. der Emmissionslinien ist die der Kanten der Absorption geeignet. M. SIEGBAHN (*Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin* **1924**); G. v. HEVESY (*Die selt. Erden, Berlin* **1927**, 83). [Zusammenstellung der Linien s. S. 983.] Lästige Koinzidenzen können namentlich im Gebiet Eu (63) bis Cp (71) auftreten. Falsche Schlußfolgerungen lassen sich aber in der Regel vermeiden, wenn eine genügende Anzahl von Linien für jedes Element berücksichtigt wird unter Beurteilung des gegenseitigen Intensitätsverhältnisses. Direkt vergleichbar sind nur die Spektra von Elementen nahe benachbarter Ordnungszahlen, also innerhalb der Gruppe La-Cp (zweckmäßig nach Unterteilung), nicht zwischen dem Y [oder Sc] und einem dieser Elemente. V. M. GOLDSCHMIDT u. L. THOMASSEN (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **5**, 16).

β[6]) *Magnetochemische Analyse.* — Zu S. 403, Z. 7 im 2. Absatz. — Zu „CURIE u. CHÉNEVEAU“ füge zu: (*Phil. Mag.* [6] **236**, (1910) 357).

Zu S. 403, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — So ist Y_2O_3 diamagn., während die Oxyde der stärker und schwächer basischen Elemente stark paramagn. sind. Die Messung des abnehmenden Paramagnetismus ergibt also eine empfindliche Kontrolle der fortschreitenden Reinigung des Y. G. URBAIN (*Chem. Rev.* **1**, (1925) 143) Im Yb_2O_3 wird durch 1 % Cp_2O_3 der Paramagnetismus $k \times 10^6 = 8.8$ auf 8.7 erniedrigt; das schwach diamagn. Cp_2O_3 ($k \times 10^6 = -0.04$) erhält durch 1 % Y_2O_3 einen Paramagnetismus von 1 (rd.). v. HEVESY (91). Durch das Verf. ist z. B. die Ggw. oder Abwesenheit von Dy im Ho nachzuweisen, während das Absorptionsspektrum versagt. T. H. DRIGGS mit B. S. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **47**, (1925) 366).

γ) *Die chemischen Methoden.*

γ[1]) *Die gewichtsanalytischen Methoden.* 1. Synthese des Sulfats. — Zu S. 405, Z. 5 v. u. im 1. Absatz. — Wird der Übsch. an H_2SO_4 zunächst im Al-Block bei etwa 300°, dann im el. Ofen bei 450° ausgetrieben, bis zum gleich bleibenden Gew. des Sulfats weiter erhitzt und in geschlossenen Gläschen gewogen, so dürften (bei Ceritelementen) die Atom-Geww. um 0.1 bis 0.2 zu niedrig ausfallen. G. SCHUMACHER (*Zur Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 18 [Schreibmaschinenschrift]).

Zu S. 405, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Die Überführung der Oxyde in Sulfate ist der Verw. der Formiate vorzuziehen, weil diese nicht von konstanter Zus. erhalten werden können und beim Behandeln mit kleinen Mengen h. W. teilweise in basisches Salz übergehen. H. E. ROSCOE (*Ber.* **15**, (1882) 1277).

Zu S. 405, Ende des 2. Absatzes. — Man stellt das Sulfat dar, trocknet bei 160° bis 170° und fällt $BaSO_4$. L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 626).

γ[2]) *Die maßanalytischen Methoden.* 1. Permanganatverfahren. — Zu S. 407, Z. 9 v. o. — Das Verf. von GIBBS ist bis auf eine Zehnteleinheit genau und [Y-Gruppe] bequemer als das von FEIT u. PRZIBYLLA [S. 408]. L. JORDAN u. B. SM. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 2617). [S. a. unten.]

2. Alkalimetrische Methoden. — Zu S. 408, Z. 7 v. u. im 1. Absatz. — Das Verf. von FEIT u. PRZIBYLLA liefert zwar ungenauere Werte als die gravimetrischen Verff., arbeitet aber sehr schnell und gibt sehr gut übereinstimmende Zahlen bei Verw. von höchstens 1 g Oxyd. Bei größeren Mengen ist der Umschlagpunkt schwierig zu erkennen. W. MERTNER (*Die Reindarst. u. das Atomgew. des Y, Dissertation, Berlin* **1921**, 13 [Schreibmaschinenschrift]). Wenig geeignet für Fraktionen mit hauptsächlich Ceritmetallen, deren At.-Geww. nahe beieinander liegen. Bessere Werte, fast übereinstimmend mit denen nach γ[1]), 1., bei schwach durch Er verunreinigtem Y. SCHUMACHER (19).

Zu S. 408 Ende des 1. Absatzes. — Das Verf. ist ebenso brauchbar wie die $KMnO_4$-Titration [nach GIBBS, S. 407] für Gemenge, deren Bromate eine der des $Y(BrO_3)_3$ benachbarte Löslichkeit haben, ist schneller, wenn auch vielleicht nicht so allgemein anwendbar. S. W. ENGLE u. CL. W. BALKE (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, (1917) 57, 67).

G. *Trennung der Elemente der Ceriterden von denen der Ytteriterden.*

Zu S. 408, Z. 1 im 3. Absatz v. u. — Statt „M.“ lies „L². und M.“.

5. *Basische Nitrate auf nassem Wege nach dem „Oxydverfahren“.* — Zu S. 410, Ende des 1. Absatzes. — Er und Yb können vor Di fast quantitativ gefällt werden. G. P. DROSSBACH (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 488).

7. *Sulfate.* — Zu S. 414, Z. 2 v. o. — 7[e]. Durch die verschiedene Löslichkeit der Sulfate in A. läßt sich Di von Decipium [Gemenge von Gd und Y] trennen. DELAFONTAINE (*Arch. phys. nat.* [3] **3**, (1880) 250).

15. *Carbonate.* — Zu S. 419, Ende des 2. Absatzes v. u. — Trennung durch die Guanidindoppelcarbonate. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 40).

30. *Organische Basen.* — Zu S. 425, Z. 3 v. o. — Pyridin fällt nacheinander Ytteritmetalle, Sm und Nd, ohne daß die beiden letzteren so trennbar sind. Die Terbinerden können nicht rationell abgeschieden werden. Vollständiges Abscheiden von $3C_5H_5N.HCl,RCl_3,{}^1/_2C_2H_5.OH$ und fraktioniertes Krist. aus A. oder alkoh. HCl ist ebenfalls nicht vorteilhaft. Fraktioniertes Fällen in Ggw. von $BiCl_3$ drängt das Nd, zum Teil auch Sm von den Ytteritelementen fort. Doch bleibt das Verf. unbequem,

langwierig und teuer. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 63 [Schreibmaschinenschrift]).

H. *Trennung der Ceritelemente voneinander.*

b) Trennung des Ceriums von den übrigen Ceritelementen.

α) **Allgemeines.** — Zu S. 431, Z. 3 des 2. Absatzes v. u. — Man *oxd.* übersättigte Lsgg. elektrol. und gießt in W., wobei La, Di, Fe usw. in Lsg. bleiben, während basisches Ce^{IV}-Salz fällt. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-AUER-GES. (*Österr. P.* 102942, 27. 12. 1924, Prior. 18. 1. 1924).

γ) **Schmelzen der Nitrate.** — Zu S. 435, Z. 12 v. u. im vorletzten Absatz. — Nach zweimaligem Abtreiben ist CeO_2 frei von La und Di, aber noch Ce in Lsg., das erst durch nochmalige Wiederholung des Verf. (nach Eindampfen der Lsg.) entfernt werden kann. Im Großen läßt sich die richtige Temp. schwierig genau einhalten. A. BAUER (*Beiträge z. Chemie der Ceritmetalle, Dissert., Freiburg* (Bonn) **1884**, 14).

Zu S. 436, Ende des 2. Absatzes. — Wendet man zum Ausziehen des bis zum Hart- und Kleinstückigwerden erhitzten Abdampfrückstands der Nitrate Aceton an, so kann sehr schnell Ce von hoher Reinheit aus dem Gemenge mit Di, Er, Ho, Dy, Y erhalten werden. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1184).

δ) **Oxydation wässeriger Lösungen und Aufschwemmungen.** 2. *Elektrolyse.* [S. a. unter α).] — Zu S. 436, Z. 4 im letzten Absatz. — Mit etwa 0.2 Amp./qdm bilden sich aus 10%ig. Chloridlsg. kleine Mengen von Nd. und eines feinen gelben Überzugs auf der Kathode, die fast reines $Ce(OH)_4$ sind. Bei größern Stromdichten kommt die Elektrolyse durch B. einer auf der Kathode fest haftenden Kruste (Gemenge der drei Hydroxyde) bald zum Stillstand. Man elektrol. 10%ige Lsg. mit 2 Amp./qdm unter Benutzung eines Diaphragmas, das von 10%ig. HCl als Kathodenfl. trennt, und sammelt den von Di [und La] freien fein verteilten gelben Nd. im Anodenraum. [Über Ausbeuten s. in VI, 2 unter Ce.] E. MÜHLBACH (*Über die Elektrolyse von Cerosalzen, Dissert., München* [Techn. Hochsch.] **1903**, 13).

Zu S. 436, Z. 3 v. u. — Viel bessere Ausbeuten ergibt die Anwendung eines Diaphragmas. MÜHLBACH (34). Zu der Anodenfl. wird $(NH_4)NO_3$ gegeben und das Doppelsalz fraktioniert krist. [Vgl. S. 453.] Kleinere Mengen können unter Neutralhalten mit $CaCO_3$ gekocht oder durch langsames Zutropfen von verd. NH_3, Na_2CO_3, $(NH_4)_2C_2O_4$ oder $K_2Cr_2O_7$ gefällt werden. MÜHLBACH (44).

Zu S. 437, Ende des 1. Absatzes. — Über Elektrolyse von $R_2(CrO_4)_3$-Lsg. s. S. 452.

6. *Kaliumpermanganat.* — Zu S. 439, Z. 13 im 2. Absatz. — Das Verf. von ROBERTS, wie auch das von MEYER u. SCHWEIZER [S. 440] ergeben, wenn man auf möglichst reines Ce hinarbeitet, etwa 95%iges Oxyd in einer Ausbeute von 85 bis 90%. Bei Übsch. an Alkali fällt ein größerer Teil der andern Erdmetalle mit. Die Ndd. lassen sich wegen des hohen Mn-Gehalts schwierig verarbeiten. Der erhebliche Verbrauch an $KMnO_4$ ist nicht günstig. R. MÜLLER (*Dissert.*, 16, 49).

8. *Chlor-Verfahren.* — Zu S. 443, Z. 7 im letzten Absatz. — Leitet man Cl in die mit übsch. Alkali gefällte fast säurefreie Nitratlsg., so liefert die erste Chlorierung eine von Ce freie Lsg. BAUER (15).

ζ) **Fraktionierte Kristallisation.** — Zu S. 455, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Versetzt man die Sulfatlsgg. mit *Thalliumsulfat*, dampft langsam ab und krist. fraktioniert, so ist die erste Fraktion fast reines Ce (mit Spuren Nd), die fünfte fast reines La. Die zweite enthält neben Ce übsch. Di, die dritte und vierte Di und La. L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **54**, (1924) 623).

ϑ) **Vereinigte Verfahren und weitere Reinigung der Cerabscheidung.** — Zu S. 457, Z. 6 v. o. — Waschen der basischen Salze (z. B. Sulfat) mit Salzlsgg. (z. B. NaCl) oder Fällen daraus. DEUTSCHE GASGLÜHLICHT-AUER-GES. (*D. R.-P.* 433454, 19. 1. 1924).

Zu S. 457, Ende des 1. Absatzes. — Man oxd. anodisch unter Kühlung die Ceritsulfatlsg. (techn. Perocid), scheidet durch Hydrolyse in Ggw. von NH_4-Salz ein basisches Sulfat ab (techn. Ceröl, ein durchsichtiges, gelbes Öl, das allmählich zu bernsteinartigen Stücken eintrocknet, mit etwa 33% Ce^{IV}, 9.5 Di und La, 29 SO_4, Rest H_2O, (also 4 : 1 : 5 : 25, wahrscheinlich Di-Salz einer Cerischwefelsäure) und krist. die H_2SO_4-Lsg., wobei $Ce(SO_4)_2$ in Lsg. bleibt. So werden 75% des im Ceröl enthaltenen Ce in fast reiner Form gewonnen. R. MÜLLER (*Beiträge zur Reindarst. des Ce und des La, Dissert., Berlin* **1922**, 18 [Schreibmaschinenschrift]).

c) Trennung von Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium.

Zu S. 457, Schluß des 2. Absatzes [vor c¹)]. — Man wandelt die von Ce befreiten Ceritoxyde (rohe Monaziterden, hochproz. Pr_2O_3 und Nd_2O_3, Endlaugen der Nd-Fraktionierung) in die Mg-Doppelnitrate um, krist. fraktioniert bis zur Rohtrennung von La, Pr, Nd, Sm, wobei Terbin- und Yttererden in die Endlaugen gehen, krist. jedes für sich fraktioniert und trennt basisch. So höchst rein (Absorptions- und Röntgenspektrum). W. PRANDTL u. A. GRIMM (*Z. anorg. Chem.* **136**, (1924) 285).

c¹) Die Verfahren im allgemeinen.

α) **Löslichkeit und Kristallisation.** — Zu S. 457, Ende des 3. Absatzes v. u. — Die Löslichkeitsunterschiede sind bei den Doppelnitraten des Nd und Pr sehr gering, viel größer bei denen des La und Pr, noch größer bei denen des La und Nd. W. PRANDTL u. K. HUTTNER (*Z. anorg. Chem.* **136**, (1924) 290).

3. *Magnesiumdoppelnitrate.* — Zu S. 460, Z. 4 im letzten Absatz. — Die erste Fraktion der zweiten Serie aus Ceriterden (R = 147.8) mit HNO_3, D. 1.3, ist schon praktisch frei von Sm, die Lauge der 3. Fraktion der 1. Serie frei von Nd. Praktisch werden die letzten Reste Nd (bis 4.56% Nd_2O_3) unter Zusatz von $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}$ entfernt. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm, Dissert., Berlin* **1921**, 27 [Schreibmaschinenschrift]). Das Verf. gestattet (wegen der erheblichen Löslichkeit) die Verarbeitung großer Mengen auf kleinem Raum und führt (wegen der guten Krist. und verhältnismäßig großen Löslichkeitsunterschiede) schnell zum Ziel. SCHUMACHER (32).

Zu S. 461, Ende des 1. Absatzes. — Die Gewinnung eines an Pr reichen Guts ist äußerst schwierig, wenn das Ausgangsgemisch viel La und Nd (Zus. z. B. 35% La_2O_3, 6 Pr_2O_3, 35 Nd_2O_3, 14 Sm_2O_3, 10 $(Gd,Tb)_2O_3$) enthält. J. WIERDA mit H. C. KREMERS (*Am. Electrochem. Soc.*, Sept. **1925**; *Advance Copies*, 66).

4. *Mangandoppelnitrate.* — Zu S. 463, Z. 4 im 2. Absatz. — Kleine Mengen MnO_2 werden durch H_2O_2 red. WIERDA mit KREMERS (69).

Zu S. 463, Z. 10 im 2. Absatz. — Übersättigung und starkes Klettern der Kristalle sind sehr unangenehm. Das Verf. dauert lange, ist aber [s. a. DROSSBACH (*Ber.* **35**, (1902) 2826); C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 757)] sehr wirksam. WIERDA mit KREMERS (69).

Zu S. 464, Ende des 1. Absatzes. — 5ᵃ. Aus einem La-Di-Gemisch läßt sich Pr mit La als *Kupferdoppelnitrat* in den schwerer l. Kopffraktionen nicht anreichern. W. PRANDTL u. H. DUCRUE (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 110).

7. *Sulfate.* — Zu S. 465, Z. 6 v. o. — Läßt man die Temp. beim Lösen nicht über 5° steigen und scheidet das Sulfat im Wssb. bei 50° ab, so ist acht- bis zehnmalige Wiederholung nötig. A. BAUER (*Dissert., Freiburg* 1884, 19).

Zu S. 466, nach Z. 2 v. o. — Die Lsg. enthält Di, der Rückstand La. Man setzt, um reines Lanthansulfat zu erhalten, zu der Lsg. seines Gemenges mit $Di_2(SO_4)_3$ in 6 T. Eiswasser drei bis- viermal unter Rühren allmählich A. bis zur Trübung und läßt 24 Stdn. stehen. BAUER (25, 22).

Zu S. 466, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Zur Gewinnung von Didymsulfat überschichtet man seine mit $La_2(SO_4)_3$ gemischte Lsg. in der sechsfachen Menge Eiswasser mit abs. A., läßt 8 bis 10 Tage stehen, bis neben der Kruste des La-Salzes rote $Di_2(SO_4)_3$-Kristalle auftreten, gießt die kräftig rote Mutterlauge vorsichtig ab, dampft zur Trockne, verfährt wie vorher, bis fast sämtliche Sulfate auskrist. sind, trennt mech. die Di- von der La-Verb. und krist. erstere noch zweimal um, wobei die nach 24 Stdn. an der Berührungsfläche des A. als pilzartiges Gewebe auftretende La-Verb. entfernt wird. BAUER (28).

8. *Thiosulfate.* — Zu S. 466, Ende des 3. Absatzes. — Die amethystfarbenen Kristalle sind nicht zu erhalten. Nach 8 Tagen entsteht ein hartes kristsch. Gemisch von La- und Di-Salz. BAUER (26).

11. *Bromate* und *Jodate.* — So lies auf S. 467, Z. 1 v. o. und füge hinter dem 1. Absatz ein: — Zutropfen von KJO_3-Lsg. zu sehr schwach saurer $2^1/_2$%ig. $R(NO_3)_3$-Lsg. bei 60° und dreimalige Wiederholung mit dem auf dieselbe Konz. gebrachten Filtrat reichert Samarium in den wl. Fraktionen weitgehend an, trennt es aber vom Nd und namentlich Gd kaum vollständig. SCHUMACHER (41, 46, 77).

12. *Carbonate.* — Zu S. 467, Ende des 2. Absatzes. — Das La enthält noch Spuren Di. BAUER (19).

Zu S. 467, Ende des 4. Absatzes. — 13ª. Die *Acetylacetonate* und ihre Additionsverbb. mit NH_3 oder Pyridin sind zur fraktionierten Scheidung eines Sm-reichen Ceritgemenges nicht geeignet. SCHUMACHER (67).

14. *Oxalate.* — Zu S. 467, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Die Umständlichkeit und die Verluste machen das Verf. zur Durchführung im großen ungeeignet. BAUER (23).

β) **Basische Fällungen.** 2ᵇ. *Teilweises Lösen des NH_3-Nd.* — Zu S. 472, Z. 14 v. u. im 2. Absatz. — So läßt sich aus Samarium-Rohgut (R = 152.13) das Nd sehr gut herausschaffen, weniger vollständig Gd. SCHUMACHER (53). [S. a. unter 3ª.]

Zu S. 472, Z. 11 v. u. im 2. Absatz. — Verd. man eine $Mg_3R_2(NO_3)_{12}$-Fraktion, die neben Lanthan 10% Pr und eine Spur Nd enthält, fügt $(NH_4)NO_3$ zu und tropft sehr langsam unter Rühren 50 ccm eines Gemenges von NH_3 und NH_4Cl ein, so ist nach 7 solcher teilweiser Fällungen die Mutterlauge praktisch frei von Pr. Die Trennung ist etwas besser als durch MgO, aber die Ndd. sind gallertartig, schwierig zu filtrieren und zu waschen. J. WIERDA mit H. C. KREMERS (*Am. Electrochem. Soc.*, Sept. **1925**; *Advance Copies*, 67).

Auf S. 473 ist vor dem letzten Absatz einzufügen:

3ª. *Natriumnitrit* wirkt durch die fortschreitende Hydrolyse, die stets eine geringe $[OH]'$-Konz. ergibt. Setzt man zur k. neutralen Nitratlsg. von 4 g Sm-reichem Oxyd (R = 150.09) die k. Lsg. von 30 g $NaNO_2$, erhitzt

1½ Stdn. in einer Porzellanschale unter Einleiten von Dampf, filtriert und wäscht den Nd., so enthält er 99.02 % Samariumoxyd (R = 150.34). Die sonst starken Banden des Nd 521.6 und 578.5 sind gerade noch angedeutet. Das Filtrat liefert mit 25 g $NaNO_2$ einen Nd. mit 97.21 % Sm_2O_3. Das Filtrat davon enthält 14.92 % Nd_2O_3. Das Verf. ist dem nach 2b bei weitem vorzuziehen. Es ist bequem und einfach und führt sehr schnell zum Ziel. SCHUMACHER (56).

4. *Magnesiumoxyd.* — Zu S. 474, Z. 8. v. u. im 1. Absatz. — Das bequeme Verf. gibt mit dem bei Verf. 2b. verwendeten Oxydgemisch nach 5 Fällungen eine von Pr praktisch freie Lanthan-Mutterlauge. Die Ndd. sind leicht zu filtrieren und zu waschen. WIERDA mit KREMERS (68).

γ) **Erhitzen fester Salze.** 1. *Nitrate.* — Zu S. 477, Z. 2 v. o. — Verfährt man wie DRIGGS mit HOPKINS bei der Trennung des Ho vom Dy [S. 535], so dauert die Trennung des Pr (10%) von viel La zu lange. WIERDA mit KREMERS (67).

c²) Besondere und vereinigte Verfahren.

α) **Lanthan.** — Zu S. 477, Z. 2 im 3. Absatz v. u. — Reinigung durch das am Anfang aus sehr verd. HNO_3 krist. $(NH_4)_2La(NO_3)_5,4H_2O$. Einfacher als bei allen andern seltenen Erdmetallen. G. P. BAXTER, M. TANI u. H. C. CHAPIN (*J. Am. Chem. Soc.* **43**, (1921) 1080).

Zu S. 478 nach dem 2. Absatz. — *Sulfate,* die Ce (Perocid) oder Di enthalten, krist. man durch Erwärmen einer bei niedriger Temp. hergestellten konz. Lsg. der Anhydride [S. 464]. wodurch La angereichert wird, und fällt dann mit NH_3 fraktioniert bei Ggw. von viel NH_4-Salz [S. 472]. Schneller und bequemer als das fraktionierte Krist. der Doppelnitrate. R. MÜLLER (*Beiträge zur Reindarst. des Ce und La, Dissert., Berlin* **1922**, 43, 50 [Schreibmaschinenschrift]).

Zu S. 479, Z. 4 v. o. — Versagt das Fraktionieren der Mg-Doppelnitrate praktisch, so bildet man von dem Gemenge $La_2O_3 + Pr_4O_7$ die Kupfer-Doppelsalze $Cu_3R_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ und fraktioniert weiter. Der wl. Anteil ergibt fast reines La, die Lsg. beim weitern Fraktionieren Pr, mit wenig La verunreinigt. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 325).

Zu S. 479, Ende des 1. Absatzes. — Vielleicht wird die Trennbarkeit des La vom Pr durch Erhöhung der Temp. (300° bis 800°) erleichtert. V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **5**, 17).

β) **Praseodym.** — Zu S. 479, Ende des 3. Absatzes. — Reines Pr wird in kleiner Menge aus viel Rohgut mühsam und langsam erhalten. — Man fraktioniert Ceritgemisch als $Mg_3R_2(NO_3)_{12}.24H_2O$, ohne Ce vorher zu entfernen, mit einem Übsch. an $Mg(NO_3)_2$, der sich zwischen Nd und Sm schiebt, sodaß letzteres schnell abgeschieden wird, entfernt aus dem an Pr angereicherten Gut die Hauptmenge des La durch MgO [S. 473 u. oben], führt die Ndd. in $Mn_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ über, derart, daß der letzte an den Anfang, der erste an das Ende der neuen Reihe kommt, fraktioniert (481 Reihen in 2 Jahren) aus HNO_3 unter Red. von etwas MnO_2 durch H_2O_2, wobei Pr in den ersten Fraktionen angereichert wird, während die letzten fast reines La sind, befreit jene, nachdem von Mn durch Fällung mit Oxalsäure in saurer Lsg. getrennt ist, weiter von La durch MgO und dann durch Krist. von $(NH_4)_2R(NO_3)_5,4H_2O$ (134 mal), wobei die mittlere Löslichkeit des Ce-Salzes die Trennung von La und Pr begünstigt, entfernt die an La angereicherten Kopffraktionen von Zeit zu Zeit und befreit die an Pr reichsten Kristallisationen von Ce durch $KMnO_4$ in neutraler Lsg. Die Oxyde sind schwarz mit purpurnem Stich, haben die magn. Suszeptibilitäten 13.31 und 13.26×10^{-6}, enthalten höchstens 0.2 % Nd und 0.1 % La. WIERDA mit KREMERS (71, 69).

Zu S. 481, hinter dem 2. Absatz. — *Lanthan* ist vom Pr am besten basisch zu trennen. Man zerlegt hochproz. Pr_6O_{11} (2 kg), das merkliche Mengen La und Nd enthält, durch Fraktionieren der Mg-Doppelnitrate in vier Anteile, von denen die La-reiche Kopffraktion (Oxyd I, 130 g) und die schwerer l. La-arme der beiden Mittelfraktionen (II, 600 g) frei von Nd sind. Man löst I in HNO_3, mischt mit 1850 g $Cd(NO_3)_2$ und 5 l 2 n.$(NH_4)NO_3$, erhitzt bis nahe zum Sd., fällt die zieml. konz. Lsg. unter Rühren viermal mit verd. NH_3 (so verd., daß der nicht zu langsam fallende Nd. nicht klumpig wird) und nach Zusatz der HNO_3-Lsg. von II noch zweimal, rührt nach jeder Fällung noch $^1/_2$ bis 1 Stde. mit der h. Mutterlauge durch (der Nd. darf nicht schleimig sein), saugt jeden Nd. ab, wäscht wenig, löst in HNO_3, versetzt mit $(NH_4)NO_3$ und $Cd(NO_3)_2$, zerlegt durch NH_3 in zwei Anteile, vereinigt ähnliche Ndd. oder deren Lsgg. in HNO_3 und Filtrate, fällt die Gemische wieder mit NH_3 usf. (3 Wochen, 21 Reihen) und erhält schließlich 5 Pr-Fraktionen unter Ausscheidung des La aus fast 80% des Ausgangsguts. Reihe VIII, IX und X ergeben reines Pr_6O_{11} (180 g), XIV und XV ebenso reines (226 g), XIX solches (172 g) mit vielleicht Spuren La, XX (50 g) und XXI (17 g) mit kleinen, aber deutlich erkennbaren Mengen. Die völlig oder fast farblosen amkal. Endlaugen, die in den Reihen IV bis VIII wohl größtenteils La enthalten, fällt man mit der eben hinreichenden Menge $(NH_4)_2CO_3$, dampft die Filtrate ein, um $(NH_4)_2CO_3$ zu zerstören, und setzt sie so lange den Kopffraktionen zu, bis sie übermäßig viel $(NH_4)NO_3$ enthalten, worauf sie zur Wiedergewinnung des Cd ausgeschieden werden. W. Prandtl u. K. Huttner (*Z. anorg. Chem.* **136**, (1924) 291.)

Zu S. 481, Ende des 3. Absatzes. — Über Krist. von Doppelnitraten s. a. γ).

γ) **Neodym.** — Zu S. 483, Ende des 2. Absatzes. — $Mg_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ [S. 460] eignet sich am besten zur Trennung von Nd und *Praseodym* durch fraktioniertes Krist. aus neutraler wss. Lsg. (0° bis 60°). Zusatz von größern Mengen HNO_3 (bei 16°) empfiehlt sich nur, wenn bei wenig Material die Löslichkeit der Salze möglichst stark herabgesetzt werden soll. Die Ni-Doppelnitrate, die größere Unterschiede in der Löslichkeit als die Mg-Salze zeigen, eignen sich weniger, weil das gefärbte $Ni^{\cdot\cdot}$-Ion die Beobachtung des Absorptionsspektrums erschwert, und die spätere Abscheidung des Ni unbequem ist. Letzteres gilt auch für die Doppelnitrate des Zn [S. 463]. Die des Mn [S. 463, 482] und Co zeigen in neutraler wss. Lsg. zu kleine Unterschiede in der Löslichkeit. Ungeeignet sind die Cu-Doppelnitrate [S. aber S. 970], die ll. sind, einen niedrigen Schmp. haben und durch W. zers. werden. W. Prandtl u. H. Ducrue (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1926) 109). — Setzt man bei der fraktionierten Krist. der NH_4- oder Mg-Doppelnitrate den Nd-Endlaugen La-Doppelnitrat zu, so nimmt dieses aus der Nd-Fraktion Pr auf und führt es mit sich in die wl. Fraktion über. Prandtl u. Huttner.

Zu S. 484, nach Z. 3 v. o. — Nd läßt sich vom Pr durch *Ionenwanderung* in einem langen, mit Agar-Agar gefüllten Rohr trennen. J. Kendall u. B. L. Clarke (*Proc. Acad. Wash.* **11**, (1925) 393).

δ) **Samarium.** — Zu S. 486, Z. 6 v. u. — Die endgültige Reinigung des Sm gelingt nur durch fraktioniertes Fällen mit NH_3 bei Ggw. von übsch. NH_4Cl, noch besser mit $NaNO_2$. Vorher verarbeitet man ein Gut, das reich an Cerit- und arm an Ytteritelementen ist, durch fraktioniertes Krist. der Mg-Doppelnitrate aus HNO_3-Lsg., bis sich das Sm in den ll. Anteilen angereichert hat, dann weiter unter Zusatz von $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12}$. Bei einem im wesentlichen aus Ytteritverbb. bestehenden Gute beginnt man mit dem Fraktionieren der Bromate und behandelt dann die wl. Anteile, in denen sich Sm ange-

reichert hat, und die vorwiegend noch durch Terbinverbb. (Gd), weniger durch Nd verunreinigt sind, wie im ersten Falle weiter. Beide Verff. dürften sich mit gutem Erfolge kombinieren lassen. G. SCHUMACHER (*Z. Kenntnis des Sm*, *Dissert.*, *Berlin* **1921**, 79 [Schreibmaschinenschrift]).

Auf S. 487 ist nach dem 3. Absatz einzufügen:

Trennung des Sm vom Gd durch *Ionenwanderung*. KENDALL u. CLARKE.

ε) **Element 61 (Illinium)** reichert sich durch Fraktionieren der Mg-Doppelnitrate zwischen Nd und Sm an. Aber alle Fraktionen enthalten so kleine Mengen, daß die Auffindung durch X-Strahlen-Analyse schwierig ist. Die starken Nd- und Sm-Bande verdecken die für 61 charakteristischen. Beim Fraktionieren der Bromate, wodurch Gd zwischen 61 und Sm, Tb zwischen 61 und Nd kommt, werden Absorptionsbande, die wahrscheinlich 61 angehören, deutlich sichtbar. J. A. HARRIS mit B. SM. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1594).

J. Trennung der Ytteritelemente untereinander.

a) Die Ytteritgruppe im weiteren Sinne.

α) **Vorbereitende Arbeiten und Allgemeines.** — Zu S. 487, Z. 4 v. u. — Das fraktionierte Krist. der Bromate [S. 494] leistet bei der Aufarbeitung großer Mengen (mehrerer kg) unreinen Ausgangmaterials gute Dienste, lohnt aber bei schon an Y angereichertem Gut (R = 102 1 und 96.7) nicht den Zeitaufwand. Die Fällung der Jodate [S. 542] ergibt die Reihenfolge Gd, Tb, Y, Er mit annähernd gleicher Löslichkeit von Y und Er, sodaß das Verf. nur zum Abtrennen von Tb und Gd aus an Y angereichertem Gut vorteilhaft ist. Die Fällung mit $NaNO_2$ [S. 512], die nur in der Wärme wirksam ist, trennt das Y von Er, nicht vom Tb. Die mit $K_4Fe(CN)_6$ [S. 532, 544, 974] entfernt schnell (wirksamer als Jodat) und mit wenig Aufwand an Material Tb und Gd vom Y. Die Metalle der Erbingruppe werden besser als durch $NaNO_2$ durch Fällen mit NH_3 in Ggw. von NH_4Cl [S. 472] vom Y geschieden. W. MERTNER (*Die Reindarst. u. das Atomgew. des Y*, *Dissert.*, *Berlin* **1921**, 14, 17, 20, 24, 28, 50 [Maschinenschrift]). [Über Fällung mit Pyridin s. S. 973.]

b) Terbingruppe.

b[1]) Trennungsverfahren im allgemeinen.

δ) **Andere Verfahren.** — Zu S. 507, Ende von Verf. 1. im 3. Absatz. — Über das *Bromat*-Verf. s. a. oben. — 1ª. Über das *Jodat*-Verf. s. S. 969.

Zu S. 507, Ende von Verf. 2. im 3. Absatz. — Durch Vereinigung der Fällungen des *Glykolats* und *Laktats* dürfte sich Gd (und wahrscheinlich auch andere Terbinmetalle) leicht anreichern lassen, weil das Glykolat sehr viel leichter, das Laktat sehr viel schwerer l. in W. ist als die Salze des Sm, Nd, Pr und La. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 11).

Zu S. 507, Ende des 4. Absatzes. — 5. Über die fraktionierte Fällung mit *Kaliumferrocyanid* s. oben und S. 974.

c) Die Erbin- und engere Ytteritgruppe.

c[1]) Trennungsverfahren im allgemeinen.

α) **Allgemeines und Verschiedenes.** — Zu S. 511, Ende. — Es muß gelingen, Sc in einfacher Weise von allen Ytteritelementen zu trennen durch Einschieben von Zn zwischen Sc und Y beim fraktionierten Krist. oder Fällen. Man sollte erwarten, daß in den Verbb.

Tl^{III} sich zwischen Dy und Er einschiebt, sodaß es vielleicht mit Vorteil bei der Trennung des Y vom Er benutzt werden könnte. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. 7, 20). — Über zweckmäßige Verff. s. S. 972 und unten.

β) **Nitrite, basisch.** — Zu S. 512, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — S. a. WICHERS (*Dissert., Illinois* **1917**).

γ) **Nitrate.** γ^2) *Basische Nitrate auf nassem Wege.* — Zu S. 515, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — 2. Fällen mit NH_3 in Ggw. von NH_4Cl [S. 472] ist zur Entfernung kleiner Mengen Erbinmetalle aus Y-reichem Gut (nach Anw. des $K_4Fe(CN)_6$-Verf. [S. 974]) zweckmäßig. Man löst R_2O_3 in etwas mehr als der ber. Menge nicht zu konz. HCl (1 Vol. konz. : 1 Vol. verd.), setzt das gleiche Gew. NH_4Cl zu, verd. mit W., bis die Lsg. 3 n. an NH_4Cl ist, bringt in einen Filtrierstutzen, erwärmt im Wssb. auf 50° (nicht höher), tropft unter lebhaftem Rühren (immer bei 50°) langsam ein Gemisch gleicher Vol. 4 n. NH_3 und 4 n. NH_4Cl zu, läßt den Nd. kurze Zeit sich absetzen, saugt ab, fällt aus dem angesäuerten Filtrat und der HNO_3-Lsg. des Nd. die Oxalate, verglüht, löst in HNO_3, fällt und verglüht nochmals. W. MERTNER (*Die Reindarst. u. das Atomgew. des Y, Dissert., Berlin* **1921**, 32).

Zu S. 515, Ende des 1. Absatzes. — 2^b. Fällung mit *Pyridin*, wobei nach R. J. MEYER u. O. HAUSER (*Die Analyse der selt. Erden u. der Erdsäuren, Stuttgart* **1912**, 47) Y im II. Anteil bleiben muß. Man kocht frisch geglühtes R_2O_3 (frei von Cerit- und Terbinmetallen, R = 100.3) in alkoh. HCl (durch Einleiten von trocknem HCl in A.) im Wssb. am Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr, tropft zu der erkalteten Lsg. Pyridin, löst den Nd. auf dem Wssb. in einer Flasche mit lose aufgesetztem Glasstopfen, läßt in der geschlossenen Flasche auf Eis $2C_5H_5N.HCl,RCl_3,C_2H_6O$ auskrist., saugt durch einen bedeckten Goochtiegel (zwischen Boden und Siebplatte ein überstehendes gehärtetes Filter) ab, wäscht mit abs. Ae., wiederholt die Fällung mit Pyridin viermal, dampft die Endlauge etwas ein, verd. mit W., säuert an, fällt das Oxalat und verglüht. R = 94.8 gegenüber 103.8 bei der vorhergehenden Fraktion. Geeignet zum Anreichern von Y in einer kleineren Menge eines viel Erbinmetall enthaltenden Guts. Bei größeren Mengen ist das schneller arbeitende und einfachere Verf. 2. vorzuziehen. MERTNER (36, 51).

γ^3) *Basische Nitrate auf trockenem Wege.* — Zu S. 520, Ende des 1. Absatzes. — Erhitzt man den Abdampfrückstand der Nitratlsg. (aus Fergusonit) unter Rühren, bis die M. hart und kleinstückig ist, und zieht mit Aceton aus, so sind in den ersten Fraktionen Ce, Er, Ho und Dy, in den letzten Y und Di angereichert. O. L. BARNEBEY (*J. Am. Chem. Soc.* **34**, (1912) 1181).

ν) **Eisen- und Kobaltverbindungen.** 1. *Kaliumferrocyanid.* — Zu S. 533, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — S. a. S. 544 und 974.

c^2) Verfahren für die Einzelelemente.

α) **Dysprosium.** — Zu S. 535, nach dem 3. Absatz. — 4. Man löst die vereinigten Dy-reichen Fraktionen, die nach Anw. des Oxydverf. auf Monazit mittels der verschiedenen Löslichkeit der $(NH_4)_2C_2O_4$-Doppelsalze in gesättigter $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. erhalten sind [S. 526], in sd. W., fällt mit HNO_3, wäscht, glüht, löst Dy_2O_3 in HNO_3, verd. die klare Lsg. mit W., versetzt allmählich mit H_2SO_4 und scheidet durch langsames Einengen $Dy_2(SO_4)_3,8H_2O$ ab, wäscht schnell mit etwas sd. W. und trocknet am Wssb. Enthält Spuren von Ho und höchstens 0.1 % Tb. C. AUER VON WELSBACH bei O. HÖNIGSCHMIDT u. H. AUER VON WELSBACH (*Z. anorg. Chem.* **165**, (1927) 291).

ζ) **Yttrium.** 17. Durch *Kaliumferrocyanid.* — Zu S. 544, Z. 5 im letzten Absatz. — Die Ndd. lassen sich leicht absaugen nach Kochen mit genügend viel Tierkohle. MERTNER (25).

Zu S. 544, Z. 7 im letzten Absatz. — Man löst R_2O_3 in verd. HNO_3, neutral. annähernd mit $(NH_4)_2CO_3$, verd., bis die Lsg. 1 bis 5%ig ist (mit dem Fortschreiten des Fraktionierens die Verd. erhöhen), tropft in der Kälte 5 bis 10%ige $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. unter lebhaftem Rühren ein, kocht Nd. und Fl. mit reichlichen Mengen Tierkohle auf (das Filtrat muß klar werden), saugt ab, raucht mit konz. H_2SO_4 ab, löst in viel k. W., saugt von der Tierkohle ab, behandelt das Filtrat weiter, fällt die Endlauge mit NH_3, löst in HNO_3 und fällt die Oxalate. Ein R_2O_3 mit R = 93 gibt in der 4. Fraktion R = 89.2; ein R_2O_3 mit R = 117.13 ebenso R = 98.88 mit 15% Ausbeute. MERTNER (27). Man versetzt mäßig verd. Nitratlsg., die konz. in 10 cm Schichtdicke noch andeutungsweise die stärkste Er-Absorptionslinie zeigt, bei gewöhnlicher Temp. unter lebhaftem Rühren mit verd. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. in mehreren kleinen Anteilen, läßt unter zeitweiligem Umrühren mehrere Tage stehen und filtriert den Er-haltigen Nd. ab. Das aus dem Filtrat erhaltene Y_2O_3 läßt in konz. HNO_3-Lsg. auch in 20 cm Schichtdicke keine Andeutung einer Absorptionslinie stehen. W. PRANDTL bei HÖNIGSCHMID u. AUER VON WELSBACH (285).

Zu S. 545, Z. 2 v. o. — Zur Entfernung etwaiger Verunreinigungen wird noch je 2 mal aus der Nitratlsg. mit $H_2C_2O_4$ gefällt und im el. Tiegelofen im Pt-Tiegel zu Oxyd geglüht. So weißes Y_2O_3. HÖNIGSCHMID u. AUER V. WELSBACH (286).

Zu S. 545, Z 2 v. o. — Das Verf. eignet sich sehr gut [vgl. S. 972] zur Befreiung des Y von Tb und Gd. Erbinmetalle werden aus dem in dickern Schichten noch schwach gelben Oxyd durch zweimaliges Fällen mit NH_3 in Ggw. von NH_4Cl [S. 973] entfernt, worauf noch eine Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$ folgt. Ceriterden werden vorher aus der 5%ig. Lsg. der Oxyde (R = 93) in HNO_3 bei 35° durch Rühren mit festem Na_2SO_4 entfernt. Sehr unreines Gut (R_2O_3 aus Gadolinit, Xenotim, Euxenit usw.) und große Mengen werden zunächst durch Krist. der Bromate fraktioniert und die farblos werdenden Anteile zwischen Ho und Er vereinigt. MERTNER (50, 27, 39[a]).

Zu S. 545, nach dem 1. Absatz. — 18. *Ionenwanderung* in einem langen, mit Agar-Agar gefüllten Rohr ist zur Trennung des Y von Er brauchbar. J. KENDALL u. B. L. CLARKE (*Proc. Acad. Wash.* **11**, (1925) 393).

K. *Die seltenen Erdmetalle und ihre Legierungen im allgemeinen.*

a) Darstellung der Metalle und Mischmetalle.

a[1]) Durch Schmelzflußelektrolyse.

α) **Chloridelektrolyse ohne Zusatz anderer Chloride.** — Zu S. 546, Z. 3 im letzten Absatz. — Der Temp.-Koeffizient der Zers.-Spannung ist mit 1.87×10^{-3} für alle derselbe. B. NEUMANN u. H. RICHTER (*Z. Elektrochem.* **31**, (1925) 296).

Zu S. 548, Ende des 1. Absatzes. — Man elektrolysiert die geschm. wasserfreien Ceritchloride in 3 bis 9 cm weiten zylindrischen Bohrungen eines Stücks Acheson-Graphit als Kathode unter Verw. von 1.5 bis 2.5 cm dicken Graphitstäben als Anode mit 6 bis 15 Volt und 150 bis 200 Amp. und schm. die zerstäubten Teile durch kurze Erhöhung der Stromstärke zusammen. Beim Sm muß wegen des hohen Schmp. von außen erhitzt werden. E. E. SCHUMACHER u. J. E. HARRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 3108). [Reinigung s. oben auf S. 975.]

a[2]) Andere Arten der Darstellung und Reinigung.

Zu S. 552, Z. 2 v. u. — 3. Erhitzt man Ytteritoxyde mit Al-Pulver, schwemmt die leichtern Oxydteile mit Benzol fort und wäscht mit konz. KOH oder erhitzt hoch im Vakuum (wobei ein Punkt erreicht werden kann, bei dem nach teilweiser Vertreibung des Übsch. an Al beide Metalle zusammen in konstantem Verhältnis verdampfen), so erhält man Al-Legierungen mit 10% der seltenen Erdmetalle bis etwa 60% beim Y und Gd. SCHUMACHER u. HARRIS (3109).

Zu S. 553, Z. 7 im 2. Absatz. — 4. *Reinigung* der durch Elektrolyse zwischen Graphitanoden erhaltenen Ceritmetalle [S. 974]: a) Man amalgamiert, streicht die Verunreinigungen von der Oberfläche ab, dest. Hg im Vakuum ab, befördert die selbstentzündlichen Metalle unter inertem Gas in einen MgO-Tiegel und schm. b) Man entfernt mit W. Salz und Carbid und schm. unter reinem NaCl um. Nach a) oder b) mit höchstens 0.03% C und 0.02 Fe. SCHUMACHER u. HARRIS (3109).

b) Eigenschaften.

b¹) Seltene Erdmetalle und ihre Legierungen unter sich.

α) **Struktur und physikalische Eigenschaften.** — Zu S. 556, Z. 2 v. u. im 1. Absatz. — Die auf La nach den Ordnungszahlen folgenden 14 Elemente sind durch die Ausbildung von sukzessiven 14 vierquantigen Elektronenbahnen charakterisiert. Die auf Ce (das in der vierwertigen Form eine Sonderstellung einnimmt) folgenden unterscheiden sich nur im Aufbau der inneren Elektronengruppen, nicht in der Zahl der Valenzelektronen. Die Kernladung steigt um 13 Einheiten, ohne daß die Entfernung der Valenzelektronen vom Kern sich nennenswert ändert. Da demnach die steigende Anziehung des Kerns auf das Valenzelektron und die äußeren Elektronen des Ions nicht kompensiert wird, wirkt die Entwicklung in der Richtung La → Cp entgegengesetzt wie in der Y → La. So entsteht aus La das dem Y ähnliche Cp. G v. HEVESY (*Das Element Hf, Berlin* **1927**, 46).

Radius des Sc^{+++} 0.83 Å., des neutralen At. 1.51, des Y^{+++} 1.06, der dreiwertigen positiven Ionen des

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
1.22	1.18	1.16	1.15	1.13	1.13	1.11	1.09	1.07	1.05	1.04	1.04	1.00	0.99,

des Ce^{++++} 1.02, des neutralen At. 1.83, des Pr^{++++} 1.00. V. M. GOLDSCHMIDT [Unterss. mit T. BARTH, G. LUNDE, W. ZACHARIASEN] (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. 2, 34, 40). — Über den *Atombau* s. a. G. VON HEVESY (*Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues Berlin* **1927**); R. A. SONDER (*Z. Kryst.* **57**, (1923/3) 617).

Zu S. 556, Ende des 1. Absatzes. — Die *Ionisierungsspannung*, die sich aus der Leitfähigkeit einer R_2O_3 enthaltenden Flamme ber., steigt in der Reihenfolge der Ordnungszahlen (La 5.49, Pr 5.76, Nd 6.31, Sm 6.55, Gd 6.65, Yb 7.06); nur Ce (6.91) schiebt sich zwischen Gd und Yb. L. ROLLA u. G. PICCARDI (*Atti dei Linc.* [6] **3**, (1926) 410; *Gazz. chim. ital.* **56**, (1926) 512). — Bezeichnet man mit Polarisierbarkeit das Verhältnis des durch ein homogenes el. Feld erzeugten Moments zur Größe des Feldes, so ist die *polarisierende Wirkung* (proportional in erster Näherung dem Quotienten Ionenladung : Quadrat des Ionenradius) für die dreiwertigen positiven Ionen (Al 9.2), Sc 4.4, Y 2.7, La 2.0; für die vierwertigen (Si 2.6, Ti 9.8), Zr 5.3, Ce 3.8, Th 3.3. GOLDSCHMIDT (60).

β) **Chemisches Verhalten.** — Zu S. 557, Z. 12 im 2. Absatz. — Der Entzündungspunkt kann durch genügende Zerkleinerung sehr beträchtlich herabgesetzt werden. So entzünden sich die aus den Amalgamen erhaltenen Metalle [s. oben] sofort an der Luft, zuweilen unter Explosion, selbst wenn das sie enthaltende Gefäß mit fl. Luft gekühlt wird. SCHUMACHER u. HARRIS (3109).

b²) Pyrophore Legierungen.

α) **Das gewöhnliche Zündmetall.** — Zu S. 558, Z. 8 im letzten Absatz. — Das des La gibt die am meisten leuchtenden, das des Ce die am besten zündenden Funken. AUER VON WELSBACH (*D. R.-P.* 154807).

Auf S. 559 ist nach dem 2. Absatz einzufügen:

b³) Andere Legierungen mit Fremdmetallen.

Die el. Leitfähigkeit verd. Amalgame ist wohl nur von der Anzahl der im Hg gel. At., nicht von ihrer Natur abhängig. T. I. EDWARDS (*Phil. Mag.* [7] **2**, (1926) 1).

L. *Darstellung und Charakteristik der Verbindungen im allgemeinen.*

L[1]. *Darstellung und Bildung.*

a) Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen.

a[2]) **Oxyde.** — Zu S. 561, Z. 8 v. u. im 1. Absatz. — Ist $R_2(C_2O_4)_3$ aus $R_2(SO_4)_3$-Lsg. gefällt, so enthält es meist etwas Sulfat, auch wenn $R_2(C_2O_4)_3$ mehrfach umgefällt ist. Man entfernt den S durch längeres Erhitzen in feuchtem Wasserstoff. W. PRANDTL (*Z. anorg. Chem.* **133**, (1924) 361).

Zu S. 561, Ende des 1. Absatzes. — Poröses R_2O_3 taucht man in einen sd. festen Kohlenwasserstoff, bis die okkludierten Gase durch die Schmelze verdrängt sind, läßt letztere fest werden und erhitzt el. unter Absaugen der Dämpfe. J. A. HEANY (*Am. P.* 1592459, 14. 11. 1918).

b) Stickstoffverbindungen.

b[2]) **Ammoniakate.** — So lies auf S. 563 im 2. Absatz wodurch „b[2])“ dort zu „b[3])“ wird, und fahre fort: — Man entwässert die Chloride des La^{III}, Ce^{III}, Pr^{III}, Nd^{III} zunächst im offenen Gefäß bei 200°, dann im Rohr durch trocknen HCl 4 Stdn. (bei 400°, nach Nachlassen der B. von H_2O bei 550°), läßt erkalten, stellt den HCl-Strom ab, leitet trockne Luft durch und dann bei 0° NH_3 ein. Nach einer Induktionsperiode von mehreren Stunden werden 8 Mol. aufgenommen. Bei 25° kann die Aufnahme von NH_3 in Tagen nicht zu Ende geführt werden (beim $PrCl_3$), auch wenn $RCl_3,8NH_3$ erst bei 71° zerfällt. F. EPHRAIM u. R. BLOCH (*Ber.* **59**, (1926) 2699).

b[3]) **Nitrite und Nitrate.** — Zu S. 564, Ende des 1. Absatzes. — *Doppelnitrate* $M_3^{II}R_2^{III}(NO_3)_{12},24H_2O$ (M^{II} = Cd, Cu; R^{III} = La, Ce, Pr, Nd) aus den gemischten Lsgg. der ber. Mengen der Bestandteile durch Konz. in mäßiger Wärme und schnelles Kühlen mit Eis, in größern Kristallen durch Konz. über H_2SO_4 bei vermindertem Druck und höchstens 12° Lufttemp. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **23**, (1924) II, 248, 323). M^{II} = Mg, Mn, Zn, Ni, Co (R^{III} = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) läßt sich durch (UO_2) nicht ersetzen. G. CAROBBI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 406). — 8. Doppelnitrate mit org. Basen durch Eindampfen eines wss. Gemischs der Bestandteile. Umkrist. des Rückstands aus abs. Alkohol. A. KOLB (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 123).

d) Halogenverbindungen.

d[1]) **Fluoride.** β) *Wasserfrei* — Zu S. 567, Ende des 2. Absatzes. — 3. Erze werden mit einem Siliciumfluorid verschm. J. KOERNER (*Am. P.* 1467275, 15. 3. 1923).

d[3]) **Bromverbindungen.** β) *Bromate.* $R(BrO_3)_3,9H_2O$. — Zu S. 571, Z. 10 im 2. Absatz. — Man setzt reine Sulfate des La, Nd, Sm, Gd, Tb mit reinem in W. aufgeschwemmten $Ba(BrO_3)_2$ im Übsch. um. C. JAMES, H. C. FOGG, B. W. MC INTIRE, R. H. EVANS u. J. E. DONOVAN (*J. Am. Chem. Soc.* **49**, (1927) 132).

e) Phosphor- und Borverbindungen.

Zu S. 571, Z. 4 v. u. — Die mit R_2O_3 nicht gesättigte Phosphorsalzperle enthält RPO_4, unl. in Säuren, durch wiederholtes Abrauchen mit H_2SO_4 zers. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* 56, (1926) 454).

Zu S. 572, Z. 4 v. o. — Schm. Borax löst wenig R_2O_3 zu $R_2B_6O_{16}$ und $R_2B_6O_{12}$, mehr zu $R_2B_4O_9$, bei Sättigung zu $R_2B_2O_6$. CANNERI (450).

f) Kohlenstoffverbindungen.

f[3]) **Organische sauerstoffhaltige Verbindungen.** — Zu S. 575, Z. 3 v. o. — *Laktate* zweckmäßig aus $R_2(SO_4)_3$ durch Baryumlaktat. Auch durch Kochen von etwas übsch. $R_2(CO_3)_3$ mit Milchsäure und Filtrieren vom Ungel. Saure Laktate waren nicht zu erhalten. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 12).

g) Metallverbindungen.

Zu S. 579, Z. 7 v. o. — *Chromate* durch Schm. von $LaCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$ mit K_2CrO_4 bei 600° bis 700°, wasserhaltig aus $R(NO_3)_3$-Lsgg. durch fast gesättigte K_2CrO_4-Lsg. bei 10°. Ce-Verbb. entstehen so nicht. F. ZAMBONINI u. G. CAROBBI (*Atti Napoli* [3] **31**; *C.-B.* **1925**, II, 1946). S. a. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 417).]

Zu S. 579, Z. 9 v. o. — S. a. S. 639. Normale Chromate $R_2(CrO_4)_3,8H_2O$ (aus den Lsgg. von R_2O_3 in möglichst wenig konz. H_2CrO_4, Verdünnen mit W. und Fällen mit 0.1 n. K_2CrO_4) sind nur von den Ceritelementen bekannt. Aber auch bei diesen wächst die Neigung zur B. basischer Salze allmählich mit dem Abnehmen der Basizität (Nd, Sm). H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 1879).

Zu S. 579, Z. 17 v. u. — 6[b]. *Uranylsulfitkomplexe* $(UO_2)_5R_2(SO_3)_8,15H_2O$ durch Sättigen der wss. Aufschwemmung von $R(OH)_3$ mit SO_2, Filtrieren, Versetzen mit $(UO_2)SO_4$ und Eindunsten bei gewöhnlicher Temp. unter vermindertem Druck. G. CANNERI u. L. FERNANDES (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 446). Ähnlich sind einheitliche Mo-Verbb. nicht zu erhalten. Es krist. Prodd. mit stetig abnehmendem R-Gehalt. CANNERI u. FERNANDES (448).

Zu S. 580, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — 12[a]. Von *Kupfer(1)-Komplexverbb.* entsteht $CuR(SO_3)_2,8H_2O$ wie der Uranylsulfitkomplex, hellgelbes $CuR(S_2O_3)_2$, $8H_2O$ durch Sättigen von $CuSO_4$- und R-Salzlsg. mit $Na_2S_2O_3$, Zusammengießen und Fällen mit Alkohol. CANNERI u. FERNANDES (450, 451).

L[2]. *Allgemeine Charakteristik.*

a) Formel, Aussehen und wichtigste Kennzeichen.

3. **Stickstoffverbb.** — Auf S. 581 füge vor dem 2. Absatz v. u. ein: — Die *Ammoniakate* $RCl_3.8NH_3$ [S. 976] sind äußerst feine Pulver. Gehen bei 70° bis 71° in $RCl_3.5NH_3$ über. Diese und die niedern Stufen (mit 3, 2 und 1 Mol. NH_3) sind für La weniger beständig als für Ce, für dieses weniger als für Pr und Nd, die gleiche Abbau-Temp. haben. EPHRAIM u. BLOCH (2700, 2694).

Zu S. 582, Ende des 1. Absatzes. — *Doppelnitrate* mit org. Basen sind sll. in W., sehr beständig. KOLB.

4. **Schwefelverbb.** — Zu S. 582, Z. 3 v. u. im vorletzten Absatz. — *Doppelsulfate* mit org. Basen zerfallen, mit Ausnahme der Phenylhydrazinsulfate, in Lsg. leicht in die Bestandteile (Gegensatz zu den Doppelnitraten). KOLB.

5. **Halogenverbb.** — Zu S. 583, Z 6 im 2. Absatz. — Der Schmp. der *Chloride* fällt [nach der Kurve im Original] von dem des La (Ordnungszahl 57) zu dem des Dy (66) und steigt dann viel schneller wieder bis zu dem des Cp (71). G. v. HEVESY (*Das Element Hf*, *Berlin* **1927**, 44).

6. **Phosphate** und **Borate.** — So lies auf S. 583, Anfang des vorletzten Absatzes.

Zu S. 583, Ende des vorletzten Absatzes. — RPO_4 (durch Schm. erhalten [S. 976]) unl. in Säuren; durch wiederholtes Abrauchen mit H_2SO_4 zers. CANNERI. — Borate unl. in W. und verd. Säuren. CANNERI.

7. **Kohlenstoffverbb.** — Zu S. 585, Ende des 3. Absatzes. — Die *Laktate* $R(C_3H_5O_3)_3$ sind [vgl. die Leitfähigkeit, S. 630] innere Komplexsalze nach

$$R\left(\begin{array}{l} O\,C\,O \\ \quad\;\, | \quad H \\ O\,C\!< \\ H \quad CH_3 \end{array}\right)_3$$

Sie krist. mit $1^1/_2$ bis 3 Mol. H_2O in Nadeln oder Prismen. Bei La ist noch unter 13° ein 6-Hydrat bekannt; bei den andern Laktaten sind die H_2O-reichern Formen so ll., daß die zum Sirup bei niedriger Temp. eingedunsteten Lsgg. auch beim Impfen nicht krist. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 11, 12).

8. **Metallverbb.** — Zu S. 587, Z. 1 im 4. Absatz. — Die durch Schm. von R_2O_3 mit SiO_2 [S. 579] erhaltenen *Silikate* R_2SiO_5 sind durch beigemengten C im allgemeinen grau, nur Nd violett, Pr grün, Er rosa; kristsch., mit meist nur einer Kristallart, bei Nd und Sm vielleicht zwei, bei Di mit einer sehr feinkörnigen wohl eutektischen M. außer den Kristallen des Pr_2SiO_5. Die Verbb. des La, Pr, Nd, Di zerfallen allmählich zu einem Pulver. W. greift nicht an, sd. konz. NaOH sehr langsam, verd. Säuren schnell. G. STEIN (*Z. anorg. Chem.* **55**, (1907) 173).

Molybdate. — Zu S. 588, Ende des 2. Absatzes. — Additivität: E. CANE (*Atti Napoli* [3] **22**, (1926) 83).

b) Wertigkeit und Basizität.

Zu S. 589, nach dem 2. Absatz. — *Zweiwertig* in den Carbiden RC_2. $SmCl_2$ ist aus $SmCl_3$, $EuCl_2$ im Gemenge mit $EuCl_3$ aus Eu_2O_3 dargestellt worden. *Vierwertig* in Ce-Verbb., *fünf-* oder vierwertig in den dunkelbraunen Verbb. Pr_6O_{11} und PrO_2. Auch in den gleich gefärbten Tb-Verbb. werden höhere Wertigkeitsstufen vorliegen.

Zu S. 590, Ende des vorletzten Absatzes. — *Koordinationszahl* 3 in den Doppelnitraten $Me_3^{II}R_2(NO_3)_{12},24H_2O$. E. MOLES (*An. esp.* **23**, (1925) 557; *C.-B.* **1926**, I, 2527).

Zu S. 590, Z. 9 im letzten Absatz. — Die *basischen* Eigenschaften nehmen (im Gegensatz zur allgemeinen Regel), außer bei Y und Ce, mit wachsendem At.-Gew. ab, aber nicht so stark, wie es der Fall sein müßte, wenn die Elemente nicht eine besondere Gruppe mit praktisch gleicher Valenz bildeten, sondern in üblicher Weise auf die ganze Tabelle des periodischen Systems verteilt wären. W. D. HARKINS u. R. E. HALL (*Z. anorg. Chem.* **97**, (1916) 239).

c) Beständigkeit.

c²) Zersetzung beim Erhitzen.

Zu S. 594, Ende des 2. Absatzes. — Von den *Chloriden* ist in den Schmelzen $LaCl_3$ weitgehend dissoziiert, mehr als $ScCl_3$ und YCl_3. Dies folgt aus der guten el. Leitfähigkeit, der großen Widerstandsfähigkeit gegen thermische Einflüsse und dem Mol.-Vol. Die Dissoziation ist aber für $LaCl_3$ und besonders YCl_3 unvollständig, weil die Ausdehnungskoeffizienten nicht klein genug sind. W. BILTZ u. W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 294); W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 299, 306).

d) Löslichkeit, einschl. Hydrolyse.

d²) Oxyde und Hydroxyde.

Salze. — Zu S. 598, Z. 17 im 2. Absatz. — Guanidincarbonat löst $R(OH)_3$ langsam zum Doppelcarbonat. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 40).

d[5]) Halogen- und Phosphorverbindungen.

Zu S. 603, Z. 7 im 4. Absatz. — Bei 20° bis 25° nimmt die Löslichkeit in der Reihe Er, La, Y, Ho, Pr, Dy, Nd, Tb, Gd ab. Bei andern Tempp. ist die Reihenfolge möglicherweise eine andere. J. ZERNIKE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2871).

d[6]) Kohlenstoffverbindungen.

Zu S. 605, Z. 2 v. o. — Die Löslichkeit der *Laktate* in W. von 20° nimmt zu in der Reihe Y, Gd, Sm, Nd, Pr, La, also (abgesehen vom Y) mit abnehmender Ordnungszahl, während bei den Glykolaten [S. 604] das Umgekehrte der Fall ist. Größere Unterschiede in den Löslichkeiten treten auch bei den Salzen der α-Oxyisobuttersäure, Mandelsäure und Benzilsäure nicht auf, bei letztern auch nicht in Alkoholen, Chloroform oder CCl_4. Alle Salze sind in wss. Lsg. zum Teil gespalten, sodaß Alkalihydroxyde, NH_3 und Oxalsäure sofort fällen. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 10, 9, 11).

d[7]) Metallverbindungen.

Zu S. 608, Z. 5 im 4. Absatz. — Der Unterschied in der Löslichkeit der *Chromate* $R_2(CrO_4)_3,8H_2O$ in W. von 25° ist sehr klein bei La, Pr und Nd, groß beim Sm (etwa doppelt so groß wie bei La). H. TH. ST. BRITTON (*J. Chem. Soc.* **125**, (1924) 1877, 1879).

Zu S. 608, Z. 3 v. u. im 4. Absatz. — In 10%ig. HCl ist bei 25° das *Kobalticyanid* des Y etwa ebenso l. wie das des Sm und Eu, mehr als dreifach löslicher als das des Er, das etwa die halbe Löslichkeit wie das des Tb hat. C. JAMES u. P. S. WILLAND (*J. Am. Chem. Soc.* **38**, (1916) 1499).

M. *Einzelne physikalische und chemische Merkmale.*

M[1]. *Physikalische Eigenschaften.*

a) Kristallographisches, Struktur und Isomorphismus.

a[1]) Verschiedenes.

Kristallstruktur der *Oxyde.* — Zu S. 609, Z. 3 im 2. Absatz. — Zur Herst. großer Kristalle formt man aus dem feinkörnigen Oxydpulver, nötigenfalls unter Beifügung von etwas Nitrat als Bindemittel, in einer hydraulischen Presse Pastillen oder Stäbchen und hält diese mit einer Metallpinzette in den Rand einer C_2H_2-O_2-Gebläseflamme. Die Kristalltropfen sitzen auf dem ungeschm. Rest des Körpers. GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH (7).

Zu S. 609, Z. 7 im 2. Absatz. — A kann durch andauerndes Tempern unterhalb des Umwandlungspunktes in B (beim Sm auch bei schnellem Kühlen vollständig), B_1 in C bei Dy sofort, bei Sm selbst nicht in Tagen umgewandelt werden. V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH u. T. BARTH (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. 5, 12).

Zu S. 609, Z. 9 im 2. Absatz. — Die zur A-Modifikation gehörigen Blättchen von La_2O_3, Ce_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3 haben trigonaltrapezoedrische Symmetrie. Die hexagonale Elementarzelle bildet ein Antischichtengitter, indem die Kationen als besonders polarisierbare Bestandteile des Kristalls zu beiden Seiten des O-Netzes angeordnet sind. Nach den Intensitätsberechnungen besteht nur die Raumgruppe D_3^3 mit den Positionen $R(^1/_3\,^2/_3\,u)\ (^2/_3\,^1/_3\,\bar{u})$, $O(vvO)\ (O\bar{v}O)\ (\bar{v}OO)$; $u = 0.250 \pm 0.010$, $v = 0.25 \pm 0.05$. W. ZACHARIASEN (*Z. physik. Chem.* **123**, (1926) 136). — Die pseudotrigonale Kristallart B_1 wurde bei Pr, Nd, Sm, Eu und Gd beobachtet, die davon wesentlich verschiedene B_2 einiger-

maßen rein nur bei Gd_2O_3. GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH (8). Die frühere Auffassung von B als niedrigsymmetrische Variante der Korundstruktur und von A als Variante der β-Al_2O_3-Struktur ist unwahrscheinlich geworden. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 77).

Zu S. 609, Z. 11 im 2. Absatz. — Die C-Kristalle (der Oxyde des Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Cp) zeigen isometrisch-hemiedrische Symmetrie und bilden ein nahezu reguläres Tetraeder (um 1 R-At. in demselben Abstand 6 O-At., um 1 O-At. 4 R-At.). Raumzentriertes Gitter. Nach den Intensitätsberechnungen besteht nur die Raumgruppe T_{II}^5 mit den Parametern $t = 0.25$, $u = 0.021$, $v = 0.542$. Der Abstand R-O wächst mit der Ordnungszahl (Sc-O = 2.18, Y-O = 2.36, Sm-O = 2.42 Å). W. ZACHARIASEN (*Norsk geol.* **9**, (1927) 311). Die Anordnung der Metallatome im Achtelwürfel zeigt nahe Analogie zu einem flächenzentriertem Würfelgitter. Das Gitter kann aus dem Fluoritgitter der Dioxyde abgeleitet werden, indem $^1/_4$ der O-At. entfernt wird und die R-At. sowie die übrigen $^3/_4$ der O-At. demzufolge die hochsymmetrischen Positionen des Fluoritgitters verlassen. Das Gitter kann noch als eine Art Koordinationsgitter aufgefaßt werden; ist wohl Ionengitter. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 31).

Auf S. 609, Z. 7 v. u. im 2. Absatz lies: — (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **5**, 6, 15).

Zu S. 609, Z. 4 v. u. im 2. Absatz. — Diese Abnahme (Lanthanidenkontraktion) ist größer als die Zunahme der Gitterdimensionen von Y bis La. V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. 7, 52).

Zu S. 609, Ende des 2. Absatzes. — Lies dort (*Skrifter Oslo* [I] **1925**, Nr. **7**, 10, 46, 51) und fahre fort: — Die Lanthanidenkontraktion ist auch geochem. sehr wichtig. GOLDSCHMIDT, BARTH u. LUNDE (58). Die Kristallart C entsteht, wenn das Größenverhältnis der scheinbaren Radien A : X über 0.60 und unter 0.87 liegt, A (Schichtengitter) bei > 0.88. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **2**, 77 [II]). Der Änderung der Gitterdimensionen der C- (auch der A- und B_1-)Modifikation von R_2O_3 entspricht eine Änderung der chem. und geochem. Eigenschaften. So zeigt sich beim künstlichen und natürlichen Fraktionieren Sc dem Y ähnlich. Die fraktionierte Fällung mit NH_3 gibt dieselbe Reihenfolge wie die der Gitterdimensionen von C [S. 609], bei Nd bis Eu [Gd] wie B., bei La bis Nd wie A. Chem. besonders ähnliche Paare (wie Sm-Eu, Er-Tu, Yb-Cp) haben auch besonders nahe verwandte Gitterkonstanten. Der äußerst schwierigen Trennbarkeit von Y und Ho entsprechen die sehr nahe stehenden Gitterdimensionen. In den Mineralien begleitet das Y die Elementenreihe Sm → Cp oder Gd → Cp, hingegen nur untergeordnet La → Nd. Dem entspricht auch die sonstige chem. Verwandtschaft. Wie die Gitterkonstante des Sc_2O_3 dem Yb-Cp-Ende der Lanthanidenreihe verhältnismäßig am nächsten steht, so verläuft auch die fraktionierte Fällung mit NH_3 in der Reihenfolge Sc, Cp, Yb, Tu, Er usw. und enthalten Mineralien, in denen Sc stark angereichert ist, auch verhältnismäßig viel Cp und Yb (wie Thortveitit). GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH (20); GOLDSCHMIDT, BARTH u. LUNDE (11).

Höhere Oxyde. — Zu S. 609, Ende des 3. Absatzes v. u. — Nach abnehmenden Radienquotienten ordnen sich die Verbb. vom Fluorittypus zu ThO_2 (0.83), CeO_2 (0.77), Pr_6O_{11}, TbO_2, HfO_2, ZrO_2 (0.67, Pseudofluorittypus). V. M. GOLDSCHMIDT (*Skrifter Oslo* [I] **1926**, Nr. **1**, 11).

Wolframate und *Molybdate.* — So lies auf S. 609 im vorletzten Absatz und fahre fort: — Kristalle durch Sublimieren aus der Schmelze mit dem zehnfachen Gew. von 1 T. KCl mit 2 T. NaCl. H. TRAUBE (*C.-B. Miner.* **1901**, 679).

a²) Isomorphismus und Polymorphismus.

Oxyde. — Zu S. 610, Z. 5 v. o. — „α" ist zu streichen.

Auf S. 610, Z. 6 v. o. ergänze: — Al_2O_3 hat nähere Verwandtschaft zu Sc_2O_3 als zu Y_2O_3. [Näheres bei den einzelnen Elementen in VI, 2.] GOLDSCHMIDT, BARTH u. LUNDE (17, 30).

Nitrate. — Zu S. 610, Z. 4 v. u. im vorletzten Absatz. — Mischkristalle sind auch von $Mg_3La_2(NO_3)_{12},24H_2O$ mit $Cu_3La_2(NO_3)_{12},24H_2O$ zu erhalten. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 248).

Zu S. 611, Z. 2 v. o. — Die teilweise Ersetzbarkeit der Erdalkalimetalle (auch des Al in den Alaunen usw.) durch seltene Erdmetalle (Ordnungszahlen 57 bis 71) erklärt sich dadurch, daß die beiden äußeren Elektronenhüllen dieselben sind und die bei letzteren Elementen hinzukommenden Elektronen die chem. Eigenschaften nur wenig ändern. F. ZAMBONINI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 16). Wie die Verbb. des Ca^{II} und Y^{III}, so sind auch die des Sc^{III} und Zr^{IV} kristallochem. verwandt. GOLDSCHMIDT (II, 90).

Fluoride. — Zu S. 611, Z. 2 im 2. Absatz. — Über Mischkristalle von $CaFl_2$ mit YFl_3 s. a. GOLDSCHMIDT (II, 89) und Näheres in VI, **2**.

b) Spezifische Gewichte und andere Konstanten.

Zu S. 615, Z. 6 im 2. Absatz. — Die Molekularvol. der *Oxyde* nehmen mit steigender Ordnungszahl in der Lanthanidenreihe ab, in der Richtung Sc→Y→La stark zu. Im einzelnen:

Sesquioxyde.

Kristallart A				Kristallart B (interpoliert)			
La	Ce	Pr	Nd	Nd	Sm	Eu	Gd
50.20	47.89	46.65	46.55	etwa 51??	46.9	46.5	etwa 43??

Kristallart C

Sc	Y	La	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
35.53	45.13	etwa 57	48.38	48.28	47.58	46.38	45.49	44.89	44.38	44.11	42 5	42.25

Dioxyde des	Ce	Pr	Tb
	47.98	46.65	39.23 (extrapoliert aus dem Wert von Tb_4O_7).

V. M. GOLDSCHMIDT bei G. v. HEVESY (*Die selt. Erden, Berlin* **1927**, 22). Aus den D.D. der von L. F. NILSON u. O. PETTERSON (*Ber.* **13**, (1880) 1459) nach demselben Verf. dargestellten Oxyde findet G. v. HEVESY (*Danske Medd.* **6**, (1925) Nr. **7**, 53) von obigen weniger oder mehr abweichende Zahlen nach Umrechnung auf die Atomgew. von 1923.]

Zu S. 615, Ende des 3. Absatzes. — Bei den *Doppelnitraten* $Me_3R_2(NO_3)_{12},24H_2O$ (R im besondern La und Ce) nimmt das Mol.-Vol. in der Reihenfolge Cd, Mn, Mg, Co, Zn, Ni, Cu ab; bei den La-Verbb. von 790.6 für Cd auf 738.7 für Cu, bei den Ce-Verbb. von 782.1 auf 736.4. G. CAROBBI (*Atti dei Linc.* [5] **33**, (1924) II, 325). [Zahlen für die andern Verbb. auf S. 615.]

Zu S. 615, Z. 5 v. u. — Für die *Sulfate* $R_2(SO_4)_3,8H_2O$ ergibt sich nach G. v. HEVESY (*Z. anorg. Chem.* **150**, (1925) 68):

At.-Nr.	Element	Mol.-Gew.	$D._0^{20}$	Mol.-Vol.
39	Y	610.33	2.535	240 8
59	Pr	714.1	2.813	253.9
60	Nd	720.9	2.856	252.4
—	—	—	—	—
62	Sm	733.1	2.957	247.9
63	Eu	736.3	2 977	247.6
64	Gd	746.9	3.031	246.4
—	—	—	—	—
66	Dy	757.3	3.119	242.8
67	Ho	759.3	3.149	241.1
68	Er	767.7	3.205	239.6
—	—	—	—	—
70	Yb	779.3	3.315	235.1
71	Cp	782.3	3.333	234.7

Zu S. 616, Z. 5 v. o. — Bei den *Chloriden* ist das Mol.-Vol. des aus der Schmelze erstarrten YCl_3 höher als das fast gleiche des $LaCl_3$ und $ScCl_3$. W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152** (1926) 248). Die Mol.-Voll. der Chloride und der Sulfate unterscheiden sich, auf 1 At. Metall bezogen, um 60 bis 66.5 (ber. 67). E. MOLES (*An. esp.* **24**, 199; *C.-B.* **1926**, II, 690).

Zu S. 616, Z. 3 v. u. im 1. Absatz. — Durch Vergleich der Mol.-Voll. der 18-Hydrate der Äthylsulfate mit denen der 8-Hydrate der Sulfate (Y bis Yb) ergibt sich für die Differenz $3(C_2H_5)_2SO_4,10H_2O$ ein fast konstanter Wert von 468 (ber. aus den Mol.-Voll. von $3(C_2H_5)_2SO_4$ und von $10H_2O$ beim abs. Nullpunkt 324 + 145 = 469). Die größten Abweichungen treten beim La (Sulfat mit $9H_2O$) und Er auf. Die Differenzen (— 1 bis + 62) zwischen den Mg-Doppelnitraten und den Äthylsulfaten sind nicht zu erklären. MOLES.

d) Optisches und Strahlungen.

d[1]) Verschiedenes.

Zu S. 617, Z. 4 v. u. im 3. Absatz. — Die *Farbe* der seltenen Erden (wie auch andrer Verbb.) scheint an einen unvollständigen Kern geknüpft zu sein. Ist bei solchen Verbb. Farblosigkeit vorhanden (wie bei Gd), so beruht dies darauf, daß Absorptionsbanden außerhalb des sichtbaren Spektrums liegen. L. F. YNTEMA (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1600).

Zu S. 618, Ende des 1. Absatzes. — Die *magn. Wirkung* des Lichts der paramagn. Mineralien Tysonit, Parisit, Bastnäsit und Xenotim ändert sich etwa umgekehrt proportional der abs. Temp. bis 4.2° abs. (fl. He). H. KAMERLINGH ONNES, J. BECQUEREL u. W. J. DE HAAS (*Compt. rend.* **181**, (1925) 838).

Zu S. 618, zwischen 2. und 3. Absatz. — Thermionisch viel aktiver als die gewöhnlichen Metalle; *Elektronenemission* bis 1000000 mal so groß wie die von W bei derselben Temp. E. E. SCHUMACHER u. J. E. HARRIS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 3108).

d[2]) Spektra im allgemeinen sowie des Funkens und Bogens.

Zu S. 618, Z. 3 im vorletzten Absatz. — Zusammenstellung der Linien des Funken- und Bogenspektrums: C. PORLEZZA u. A. DONATI (*Ann. Chim. appl.* **16**, (1926) 519).

α[3]) Absorptionsspektra.

Zu S. 620, Z. 1 v. o. — Absorptionsspektrum von Di-haltigem Scheelit und Apatit, von Parisit, Xenotim, Monazit, $Di_2(SO_4)_3,8H_2O$ und $(NH_4)_2Di(NO_3)_5,4H_2O$: H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, (1888) 170). Bei den Elementen 59 bis 64 verschieben sich die Absorptionsbanden nach den kürzern Wellenlängen zu. J. A. HARRIS mit B. S. HOPKINS, auch HARRIS mit L. F. YNTEMA u. HOPKINS (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1593, auch 1598). Die Zahl der Banden steigt und fällt dann, wenn die Zahl der Elektronen in der 4. Schale einerseits von 666 bei La bis 6666 bei Eu, anderseits von 6666 bei Eu bis 8888 bei Lu wächst. Sie ist einerseits klein bei Eu, groß bei Ho (vielleicht 7777) sowie Dy und Er an jeder Seite. Die charakteristischen Linien für jedes Element scheinen ihren Ursprung in der 4. Schale zu haben. Eine ziemlich gleichförmige Kurve kann im sichtbaren Spektrum durch Nd 1606 (Frequenz der Banden in mm), H 1719, Sm 1788, Eu 1902, Tb 2049, Dy 2103, Ho 2198 gezogen werden. Eu hat 2 Banden nahe beieinander, Tb eine. L. F. YNTEMA (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1599).

Zu S. 620, Z. 4 v. u. im 1. Absatz. — Im Ultraviolett (400 bis 350 μμ) geben verd. Lsgg. von $R(NO_3)_3,6H_2O(1:10)$ von La, Y, Gd, Tb, Ce, Sc keine Absorptionsbanden, wohl aber Pr, Nd, Sm, Eu, Er. J. H. GARDINER (*J. Chem. Soc.* **1926**, 1518).

Zu S. 620, Anfang des 2. Absatzes. — Eine periodische Beziehung zwischen den Absorptionsspektren ergibt sich mit Sicherheit nicht. L. F. Yntema (*J. Am. Chem. Soc.* **45**, (1923) 915).

Zu S. 624, Ende des 1. Absatzes. — Soll das Absorptionsspektrum einer wasserfreien Verb. untersucht werden (in Lsg. erhält man das des Hydrats und Solvats), so beobachtet man die Absorption im *Reflexionsspektrum;* so bei Ammoniakaten. F. Ephraim u. A. Bloch (*Ber.* **59**, (1926) 2693, 2696).

d[4]) Röntgenspektra; Lumineszenz (Phosphoreszenz).

Zu S. 624, Z. 2 im 2. Absatz. — Emmissionslinien der *Röntgenspektra* für die L-Reihe, bei Y für die K-Reihe (λ in X-Einheiten, 1 X = 0.001 Å) nach M. Siegbahn (*Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin* **1924**) (für Tu nach Coster), zusammengestellt von V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen (*Skrifter Krist.* [I] **1924**, Nr. **5**, 15):

λ	Element	Linie	λ	Element	Linie	λ	Element	Linie
2659.68	La	α_1	1971.49	Tb	α_1	1619 8	Dy	β_2
2556.00	Ce	α_1	1958.0	Sm	β_3	1616.0	Ho	β_3
2493.63:3	Y	α_2	1956 81	Pr	γ_1	1615.51	Cp	α_1
2481.09:3	Y	α_1	1916.31	Eu	β_1	1588.63	Gd	γ_1
2457.70	Pr	α_1	1904.60	Dy	α_1	1583.44	Er	β_1
2453.30	La	β_1	1882.7	Eu	β_3	1563.7	Ho	β_2
2405.3	La	β_3	1878.1	Sm	β_2	1557.9	Er	β_3
2365.31	Nd	α_1	1873.83	Nd	γ_1	1526.8	Tu	β_1
2351.00	Ce	β_1	1842.46	Gd	β_1	1526.6	Tb	γ_1
2305.9	Ce	β_3	1840.98	Ho	α_1	1519.6	Er	β_2
2298.0	La	β_2	1810.9	Gd	β_3	1502.3	Tu	β_3
2253.90	Pr	β_1	1808.2	Eu	β_2	1478.04:2	Y	β_1
2217.06:3	Y	β_1	1780.40	Er	α_1	1472.5	Yb	β_1
2212.4	Pr	β_3	1772.68	Tb	β_1	1469.7	Dy	γ_1
2204.1	Ce	β_2	1742 5	Tb	β_3	1460.2	Tu	β_2
2195.01	Sm	α_1	1741.9	Gd	β_2	1453.54:2	Y	β_2
2180.31:3	Y	β_2	1723.09	Sm	γ_1	1449.4	Yb	β_3
2162.21	Nd	β_1	1722.8	Tu	α_1	1420.7	Cp	β_1
2137.20	La	γ_1	1706.58	Dy	β_1	1414.2	Ho	γ_1
2122.2	Nd	β_3	1679.4	Tb	β_2	1412.8	Yb	β_2
2116.33	Eu	α_1	1677.7	Dy	β_3	1398.2	Cp	β_3
2114.8	Pr	β_2	1667.79	Yb	α_1	1367.2	Cp	β_2
2044.33	Ce	γ_1	1662.42:2	Y	α_2	1362 3	Er	γ_1
2041.93	Gd	α_1	1654.3	Eu	γ_1	1312.7	Tu	γ_1
2031.4	Nd	β_2	1654.06:2	Y	α_1	1264.8	Yb	γ_1
1993.57	Sm	β_1	1643.52	Ho	β_1	1220.3	Cp	γ_1

Verzeichnis der Linien der einzelnen Elemente und ihrer Intensitäten in den Mineralien: Goldschmidt u. Thomassen (28).

Zu S. 624, Z. 1 des vorletzten Absatzes. — Im *K-Emissionsspektrum* sind (wie überhaupt bei den Elementen mit den Ordnungszahlen 50 bis 77) die α- und β-Linien aufgespalten. J. M. Cork u. B. R. Stephenson (*Phys. Rev.* [2] **27**, (1926) 530).

Zu S. 624, Ende des vorletzten Absatzes. — K-Linien und Absorptionskanten für La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Cp nach A. Leide (*Z. Phys.* **39**, (1926) 686) s. bei den einzelnen Elementen in VI, 2.

Zu S. 624, Z. 7 v. u. — Die *Phosphoreszenzspektra* der gefärbten Erden können ihre Ursache in einem unvollständigen Kern der Elemente haben. L. F. Yntema (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 1599).

Zu S. 626, Ende des 2. Absatzes. — Das stärkste *Kathodolumineszenz-Spektrum* geben Sm, Eu, Tu, Dy, Tb, Nd, Pr, Y und Er in der festen Lsg. in CaO,

schwächer in $CaFl_2$, Al_2O_3, $NaPO_3$, NaFl und Boraxglas. Zuweilen herrscht das Bestreben von Erregern, die von andern Elementen herrührenden Spektren zu unterdrücken. Die Spektren der festen Lsgg. von Tu, Eu, Tb, Sm können aufgelöst und in Gruppen mit konstanter Frequenzdifferenz eingeordnet werden. E. L. NICHOLS u. H. L. HOWES (*J. Opt. Soc. Amer.* **13**, (1926) 573; *C.-B.* **1927**, I, 698). Er ist der beste Sensibilator für $Ca(PO_3)_2$, Ce für Zinksilikate, Nd für beide sowie für $BeSiO_3$, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$, $SrSiO_3$, $CdSiO_3$, $BaSiO_3$, $HgSiO_3$, $ZnTiO_3$, $ZnZrO_3$, $BeWO_4$, $ZnWO_4$. D. G. ENGLE u. B. S. HOPKINS (*J. Opt. Soc. Amer.* **11**, (1925) 599; *C.-B.* **1926**, I, 2297).

Zu S. 627, Anfang des 2. Absatzes. — Die Fluoreszenz ist in HCl-Lsg. um so schöner, je mehr die Probe sich den Terbinerden nähert; die bei der Y-reichsten am schwächsten; umgekehrt bei festem Sulfat um so kräftiger, je ärmer die Probe an Terbinerden ist; glänzend (auch in der Leere) bei stark Y-reichen. Die Fluoreszenz bei den andern, die fast Null ist, wächst mit Zugabe von CaO. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 553). [S. a. *a. a. O.*, 588.]

Zu S. 627, nach dem 3. Absatz. — Dem Fluoreszenzspektrum gleicht das *Transformationsspektrum*, das eine mit seltenen Erden (oder andern Stoffen) versetzte Phosphorsalz- oder Boraxperle im Augenblick des Trübe- oder Klarwerdens aussendet (schmale Banden). E. L. NICHOLS, H. L. HOWES u. D. T. WILBER (*J. Opt. Soc. Amer.* **14**, (1927) 205).

e) Magnetisches.

Zu S. 627, Z. 7 im letzten Absatz. — Diamagn. sind $Y^{\cdots}$ und $Cp^{\cdots}$, paramagn. die übrigen [auch $La^{\cdots}$ und $Pr^{\cdots}$]. R. LADENBURG (*Z. physik. Chem.* **126** (1927) 141).

Zu S. 628, Z. 1 im letzten Absatz. — Magn. Suszeptibilität ($\varkappa \times 10^{-5}$) von $R_2(SO_4)_3,8H_2O$ a) in Lsg. bei 19°, DECKER (*Ann. Phys.* **79**, (1926) 324); b) fest bei 20° nebst Temp.-Koeffizient. J. ZERNICKE u. C. JAMES (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2827):

Element	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
a)	1891	4970	5080	1130	6700	26400	40700	50400	47200	38900	8650
b) $\varkappa$	2377	5109	5270	997		25860	37200		45470	39250	8311
b) $\times \frac{dt}{d\varkappa}$	290	358	348	1700		305	327		320	252	292

M². *Chemisches Verhalten.*

a) Allgemeines, Adsorption und Katalyse.

Zu S. 631, Ende des vorletzten Absatzes. — Berlinerblau wird aus seiner kolloiden Lsg. sorbiert durch die Hydroxyde des La, Ce, Pr, Nd, Y, Gd, Er. Die Färbung des Substrats verschwindet allmählich wieder. $Dy(OH)_3$ sorbiert nicht sichtbar, entfärbt aber langsam. Bei 0° tritt Sorption ein. E. WEDEKIND u. H. FISCHER (*Ber.* **60**, (1927) 544).

Zu S. 632, Z. 17 v. u. — Oxyde des La, Ce, Di (auch Nb, Ta) katalysieren die B. höher mol. org. O-Verbb. aus aliphatischen Alkoholen und Estern. G. u. R. WIETZEL für BAD. ANILIN- U. SODA-FABR. (*Am. P.* 1562480, 25. 2. 1925; *C.-B.* **1927**, I, 2947).

Zu S. 632, Z, 3 v. u. — Mineralien mit besonders hohem Di-Gehalt als Katalysatoren bei der elektrol. Oxd. org. Verbb. (z. B. Anthracen, Toluol) in H_2SO_4-Lsg. bei 100° (300 Amp., 4 bis 7 Volt). CH. H. FIELD u. G. OWEN (*Engl. P.* 265672, 7. 11. 1925).

b) Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen.

Zu S. 633, Z. 1 im vorletzten Absatz. — *Ammoniak*-Gas addiert sich bis zu 8 Mol. an RCl_3. [Näheres s. S. 796.]

Zu S. 633, Z. 12 v. u. im vorletzten Absatz. — NH_3 fällt (entgegen ältern Angaben) auch aus Laktaten das $R(OH)_3$ vollständig, in Ggw. von viel übsch. Milchsäure nach einigen Min. Kochen. G. JANTSCH (*Z. anorg. Chem.* **153**, (1926) 13).

d) Kohlenstoffverbindungen.

Zu S. 635, Ende des 3. Absatzes. — Guanidincarbonat fällt $R_2(CO_3)_3$ als Gallerten, die allmählich kristsch. werden. G. CANNERI (*Gazz. chim. ital.* **55**, (1925) 40).

Zu S. 636, Z. 1 im 2. Absatz. — Milchsäure fällt wss. Ceritverbb. nicht, wohl aber Er-Lsgg. P. WAAGE (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1072). [S. a. bei Th, S. 823.]

Zu S. 637, Ende des 1. Absatzes. — Aurintricarbonsäure (*Aluminon* des Handels) gibt mit den Hydroxyden und basischen Acetaten des La, Ce, Nd, Y, Er einen karmoisinroten Lack, der durch mäßig konz. NH_3 nicht (Unterschied von Zr, ebenso wie Th [S. 827]), aber durch $(NH_4)_2CO_3$ entfärbt wird. A. R. MIDDLETON (*J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926) 2125).

e) Metallverbindungen.

Zu S. 639, Z. 1 im 3. Absatz. — SiO_2 bildet mit geschm. $LaCl_3$, $ScCl_3$ und YCl_3 etwas Oxychlorid. W. KLEMM u. W. BILTZ, W. KLEMM (*Z. anorg. Chem.* **152**, (1926) 230, 239).

N. ***Sonstiges.***

a) Analytisches.

Bestimmung. — Zu S. 641, Z. 5 im 3. Absatz. — Quantitative spektralanal. Best L. F. YNTEMA (*J. Am. Chem. Soc.* **45**, (1923) 914).

b) Physiologisches Verhalten.

Zu S. 642, Z. 11 v. u. im vorletzten Absatz. — Über die Wrkg. der La-Salze nach M. A. MANCINI (*Arch. fisiol.* **24**, (1916) 162; *Ber. ges. Physiol.* **38**, 317) siehe in VI, **2**.

c) Verwendung der Metalle, ihrer Legierungen und Verbindungen.

c[1]) *Übersichten.* — Zu S. 644, Ende des 2. Absatzes. — Ceritmetalle: E. STERN (*Z. angew. Chem.* **26**, (1913) I, 806).

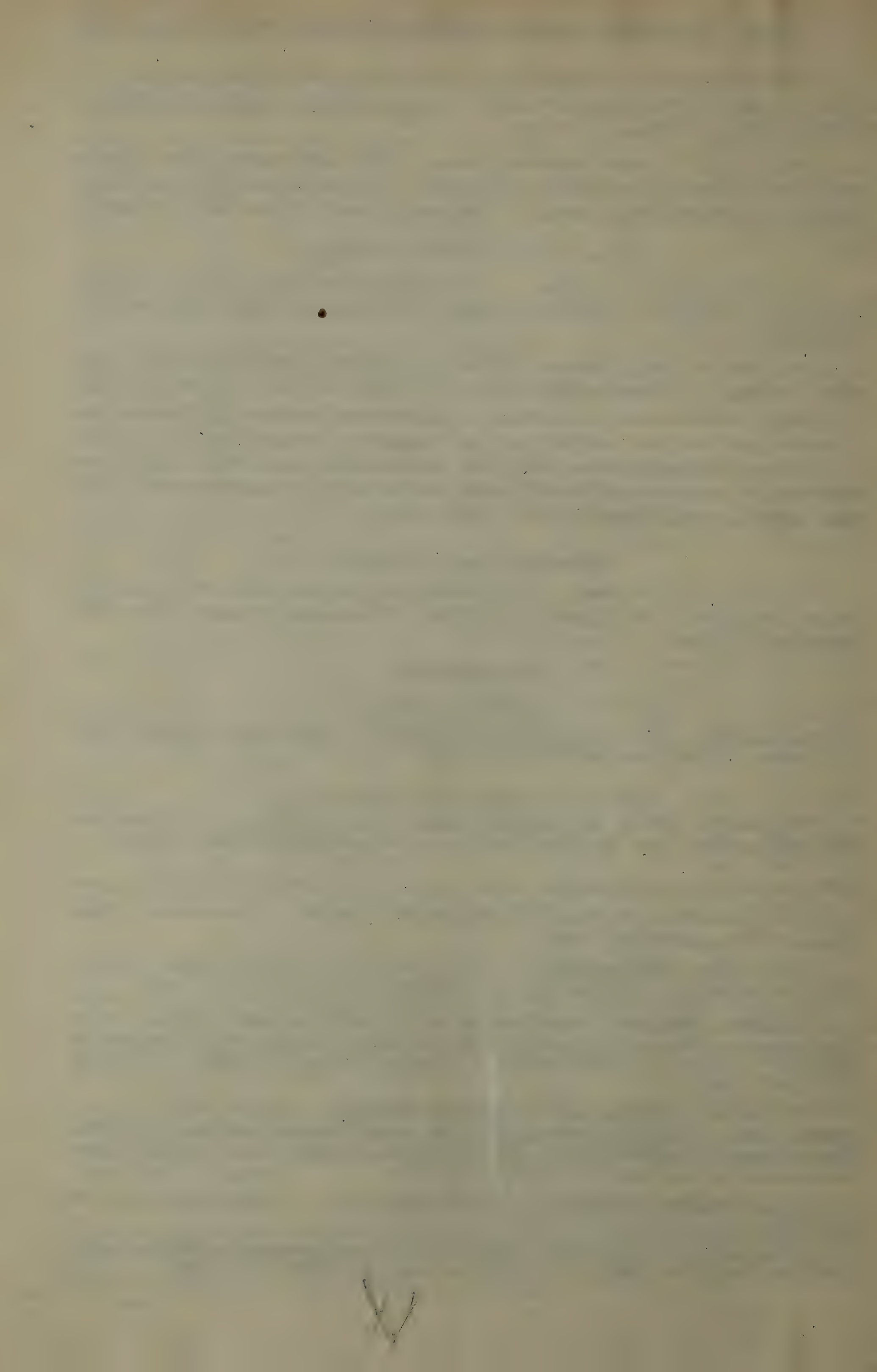
c[2]) *In der Metallindustrie.* — Zu S. 644, Z. 2. v. u. im 3. Absatz. — Leinölfirniß mit Ceritoxyden als Rostschutz. B. KOSMANN (*D. R.-P.* 93854, 16. 12. 1896).

c[3]) *Für Zünd- und Leuchtzwecke.* — Zu S. 644, Ende des 3. Absatzes v. u. — Fabrikation von Cereisen. H. SUCHANEK (*Chem. Ztg.* **50**, (1926) 805), 848). Formlinge mit Anstrichen als Schutz vor Feuchtigkeit. P. J. JOSEPH (*Franz. P.* 608402, 26. 12. 1925; *C.-B.* **1927**, I, 647).

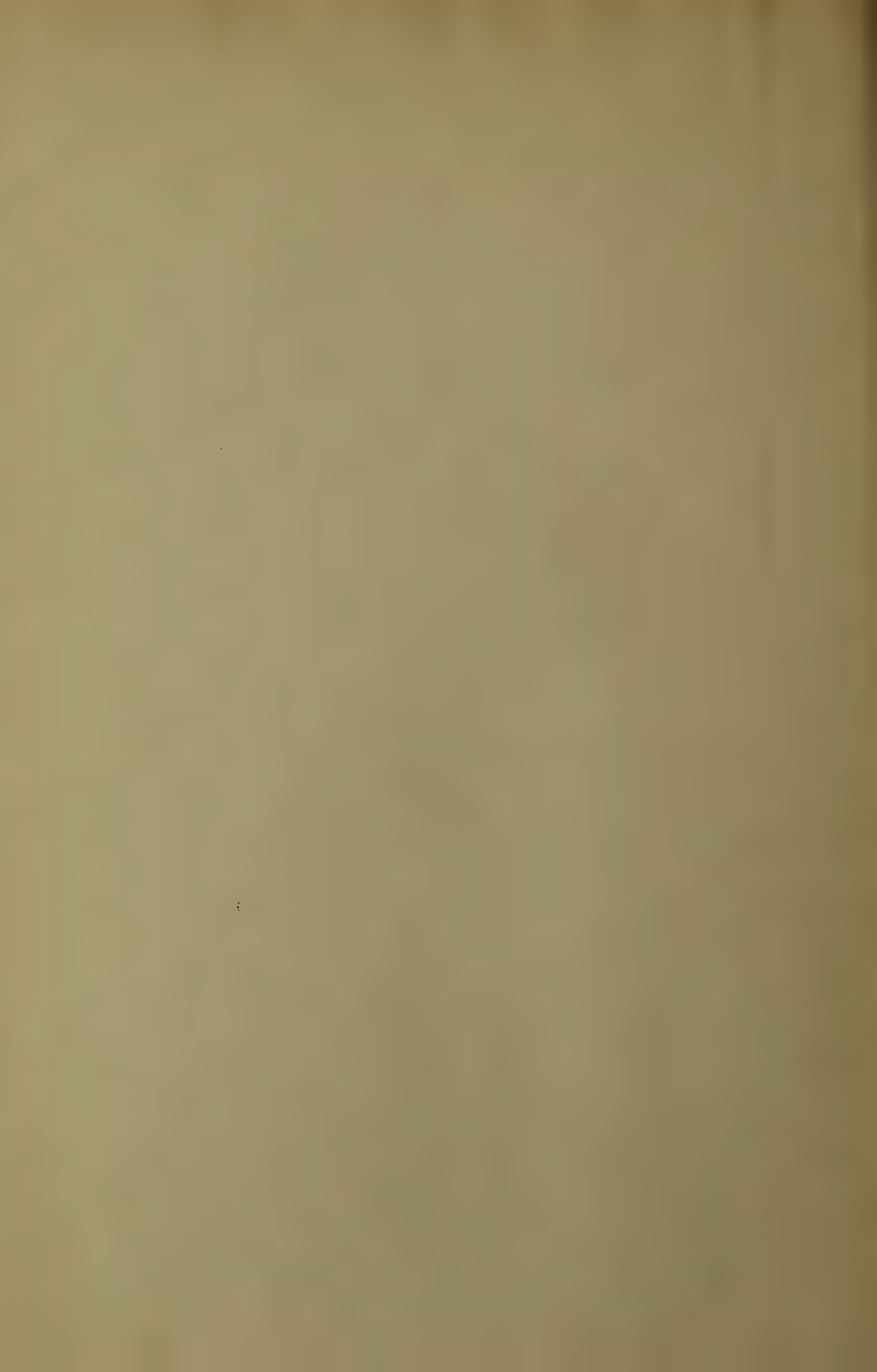
c[4]) *In der Keramik und verwandten Industrien.* — Zu S. 645, Z. 7 im vorletzten Absatz. — Ce_2O_3 als Trübungsmittel für weiße Glasuren und Emails, W. HENZE (*Keram. Rdsch.* **34**, (1926) 243); R_2O_3 oder RPO_4 (neben Zr-Silikat). H. SP. COOPER für KEMET LABORATORIES CO. INC. (*Am. P.* 1502421, 29. 3. 1921).

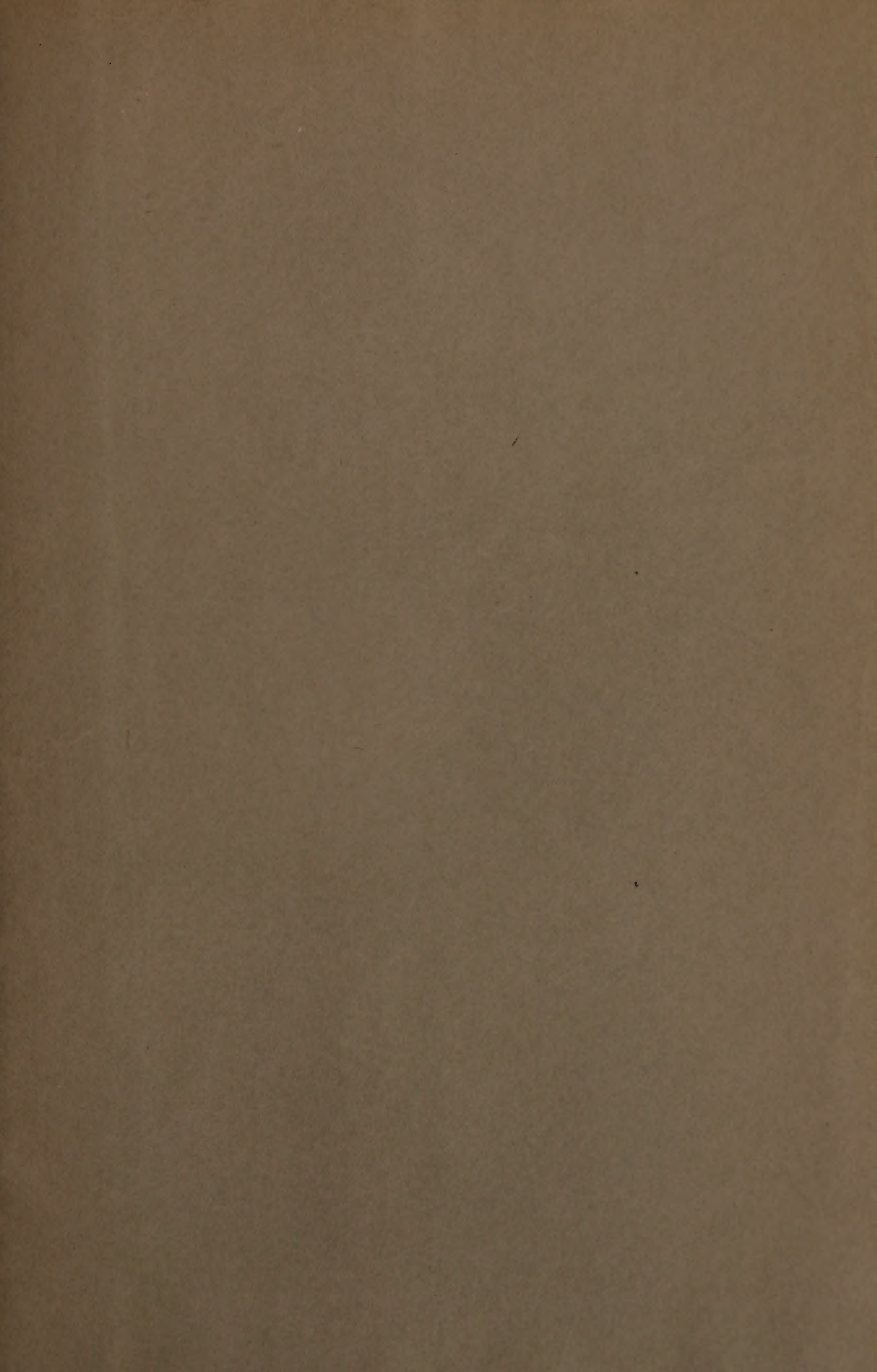
c[5]) *In andern Industrien.* — Zu S. 645, Z. 3 v. u. — Katalysatoren s. S. 631 und 984.

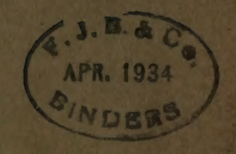
Zu S. 646, Z. 3 im 2. Absatz. — Gele von R_2O_3 zum Reinigen von HCl-Gas. VER. CHEM. MET. PROD. (*Zus.* 30237, 9. 3. 1925, *zu Franz. P.* 564963, 10. 4. 1923).

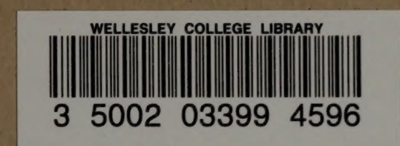









F. J. B. & Co.
APR. 1934
BINDERS



WELLESLEY COLLEGE LIBRARY
3 5002 03399 4596

